

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 28. August 1934

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
WALTER HIEBER-Heidelberg und ERNST LEVY-Stuttgart: Das komplex-chemische Verhalten der Äthylolamine. II. (26. Juni 1934.)	225
K. A. JENSEN-Kopenhagen: Über die Löslichkeit des Wismutphosphats in Salzsäure. (26. Juni 1934.)	238
K. A. JENSEN und E. RANCKE-MADSEN-Kopenhagen: Einige Komplexverbindungen der Thiosemicarbazide. (26. Juni 1934.)	243
HERBERT KITTEL und GUSTAV F. HÜTTIG-Prag: Aktive Oxyde. LXXVIII. Über die aktiven Zustände, welche bei dem Übergang eines Gemisches von Erdalkalicarbonat und Eisenoxyd in den Spinell durchschritten werden. Mit 4 Figuren im Text. (13. Juli 1934.)	256
GERHART JANDER und KARL FRIEDRICH JAHR-Berlin-Dahlem: Über amphotere Oxydhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen. XXV. Mitteilung. Über die Bedeutung der verschiedenen Formen der Phosphor- und Arsensäure, der Tellur- und Kieselsäure für die Frage nach den Strukturprinzipien der Heteropolyverbindungen. Mit 1 Figur im Text. (11. Juli 1934.)	263
ROBERT SCHWARZ und HEINZ ACHENBACH-Königsberg i. Pr.: Über das Schwefeltetroxyd. Mit 1 Figur im Text. (14. Juli 1934.)	271
E. NEUSSER-Wien: Über einige molybdän- und wolframhaltige Hexammin-kobaltisalze. (12. Juli 1934.)	278
E. V. BRITZKE, A. F. KAPUSTINSKY und T. I. SCHASCHKINA-Moskau: Die Affinität von Metallen zu Sauerstoff. II. Mitteilung. Über das Gleichgewicht zwischen Eisen und Wasserdampf. Mit 3 Figuren im Text. (21. April 1934.)	287
ERICH HAYEK-Wien: Zur Kenntnis der basischen Salze. 4. Über Löslichkeit von Hydroxyden in ihren Salzlösungen. (6. Juli 1934.)	296
W. KROLL-Luxemburg: Über die Reduzierbarkeit der Oxyde der Erdalkalimetalle, einschließlich des Berylliums. (25. Juni 1934.)	301
WILLY LANGE-Berlin: Die reversible Sorption von Gasen durch einige Alkalibenzolsulfonate. Mit 4 Figuren im Text. (26. Juni 1934.)	305
WILHELM HILLER-Heidelberg: Drei Erscheinungsformen einer neuen katalytischen Reaktion. (19. Juli 1934.)	313

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- A. ROSENHEIM: Die Strukturhypothesen für die Heteropolyverbindungen. (Mit Versuchen von E. BRAUER und E. MATERNE.) Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XXII. Mitteilung. (4. August 1934.)
- S. PIÑA DE RUBIES und J. DOETSCH: Pyroelektrische Konzentration zur Spektralbestimmung von Y, La und anderen seltenen Erden in Bleimineralien. (9. August 1934.)
- W. PRANDTL und K. SCHEINER: Über die Absorptionsspektren der seltenen Erden. (15. August 1934.)
- H. BRINTZINGER und H. OSSWALD: Die Anionengewichte einiger Sulfosalze in wäßriger Lösung. (16. August 1934.)
- H. BRINTZINGER und H. OSSWALD: Die Anionengewichte der komplexen Cyanide in wäßriger Lösung. (16. August 1934.)
- G. v. HEVESY und W. DULLENKOPF: Über die Tetrafluoride des Zirkons und Hafniums. (18. August 1934.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 219, Heft 3

28. August 1934

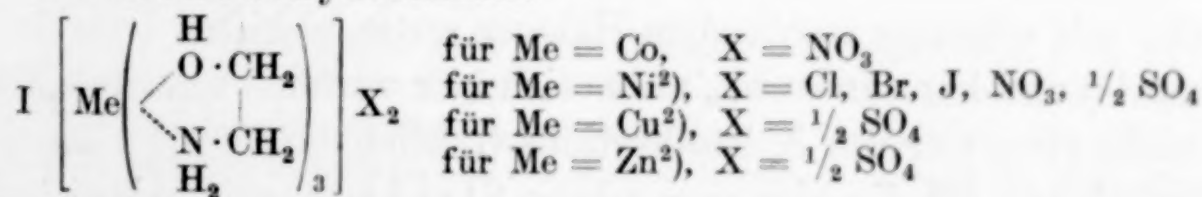
Das komplexchemische Verhalten der Äthylolamine. II.¹⁾

Von WALTER HIEBER und ERNST LEVY

In der ersten Arbeit dieser Reihe, die die Umsetzungen der Äthylolamine mit den Kobalt(II)-halogeniden zum Gegenstand hatte, konnte das komplexchemische Verhalten dieser Substanzen gegenüber den genannten Kobaltsalzen, insbesondere die fast ausnahmslose Innerkomplexsalzbildung mit ihnen, im wesentlichen auf die Untrennbarkeit der Einwirkungen von basischen Amino- und alkoholischen Hydroxylgruppen zurückgeführt werden, sowie ferner auf das Verhältnis der Affinitäten, die das Kobalt(II)-ion zum Aminostickstoff- und zum Hydroxylsauerstoffatom zeigt, und endlich auf den Grad der Alkoholyse, den die betreffenden Metallsalze erleiden. Von diesen drei Faktoren werden die beiden zuletzt genannten variiert, wenn Salze anderer Metalle zur Untersuchung herangezogen werden. Unter den somit gegebenen Gesichtspunkten wurden nunmehr die Reaktionen der Äthylolamine gegen Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Zinksalze studiert, und zwar unter Einschluß der Salze von Sauerstoffsäuren, was beim Kobalt seinerzeit zurückgestellt worden war.

Das Ergebnis dieser zuletzt genannten Ergänzung läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß die auffallend große Neigung der Kobaltsalze, die Äthylolamine innerkomplex zu binden, auf die Salze dieses Metalls mit sauerstofffreien Säuren beschränkt ist. Im einzelnen wurden noch die folgenden normalen Komplexverbindungen des Kobalts mit den Äthylolaminen, und zwar aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten, erhalten:

Mit Monoäthylolamin:



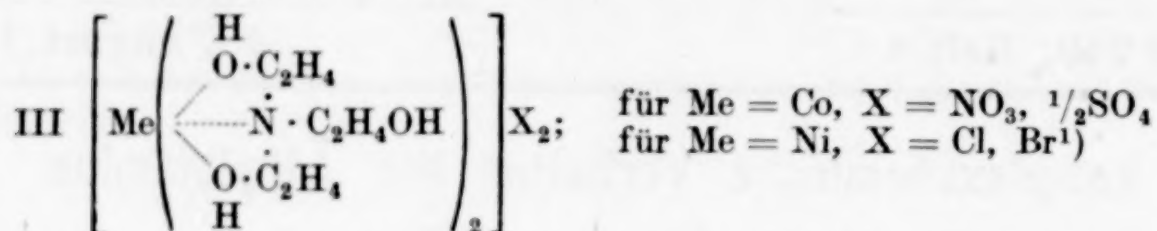
¹⁾ I. Mitteilung W. HIEBER u. E. LEVY, Lieb. Ann. 500 (1932), 14.

²⁾ Die Besprechung der Ni-, Cu- und Zn-Verbindungen vgl. weiter unten.

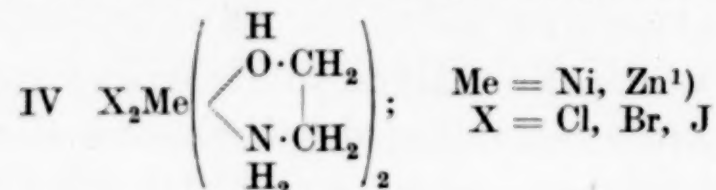
Mit Diäthylolamin:

II $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ und dasselbe mit $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Mit Triäthylolamin:

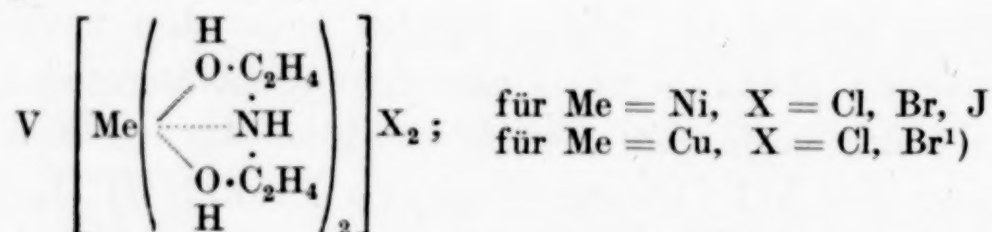


Während mit den Kobalthalogeniden die Darstellung normaler Ein- oder Anlagerungsverbindungen nicht möglich gewesen ist, ließen sich diese beim Nickel selbst mit dessen Halogenverbindungen unschwer gewinnen. So wurden mit Monoäthylolamin die blau kristallisierenden Einlagerungsverbindungen I und die grün kristallisierenden Anlagerungsverbindungen

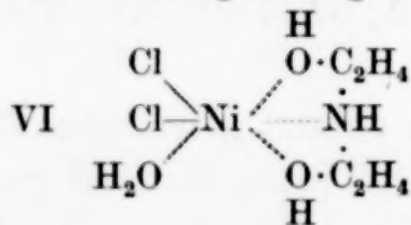


erhalten.

Auch mit Diäthylolamin konnten die ebenfalls blauen Einlagerungsverbindungen



sowie die wiederum grüne Anlagerungsverbindung



isoliert werden.

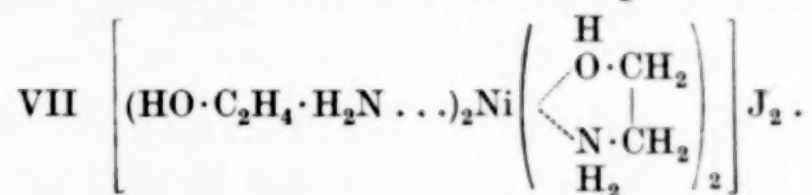
Es sind also beim Monoäthylolamin Anlagerungsverbindungen mit allen 3 Nickelhalogeniden erhalten worden (IV), beim Diäthylolamin hingegen fehlen diejenigen vom NiBr_2 und NiJ_2 (VI). Dies erinnert an eine auch sonst gefundene Regel, wonach bei Anlagerungsverbindungen, nicht aber bei Einlagerungsverbindungen die Stabilität mit schwerer werdendem Halogen unter gewissen Umständen abnimmt²⁾ und kann insoweit, als es sich hier wirklich um Stabilitäts- und nicht etwa nur um Kristallisations-(Löslichkeits-)fragen handelt, als Bestätigung für die hier angegebene Struktur mit direkt ge-

¹⁾ Vgl. weiter unten.

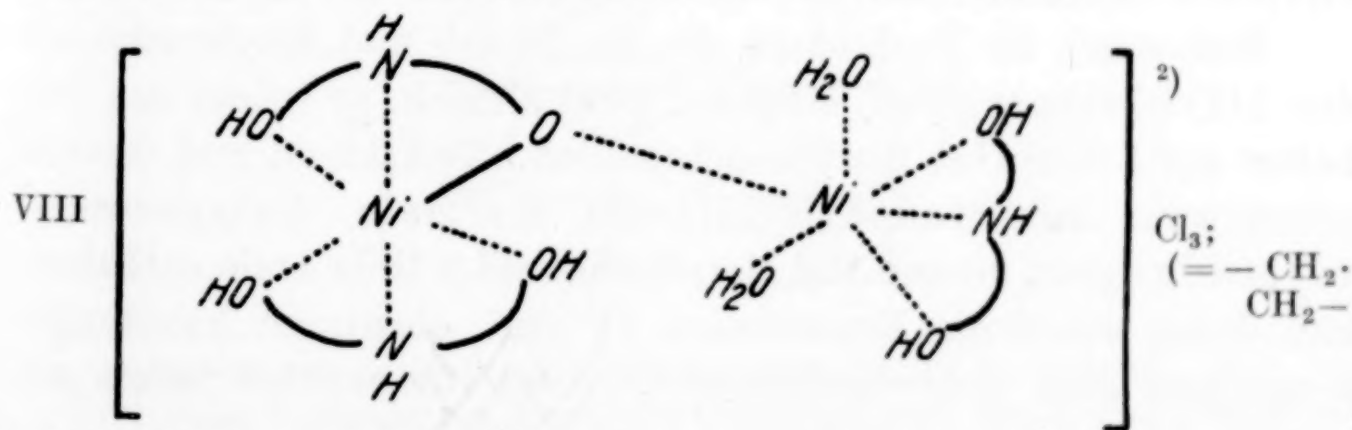
²⁾ W. HIEBER u. E. LEVY, Z. Elektrochem. **39** (1933), 28.

bundenem Säurerest für diese Verbindungen gelten. Im gleichen Sinne verwertbar ist der ausnahmslos gefundene Farbunterschied zwischen den hier als Ein- und den als Anlagerungsverbindungen formulierten Substanzen.

Bei den bisher genannten Verbindungen wurden sämtliche Amino- und Hydroxylgruppen vom Zentralatom koordinativ gebunden. Im Gegensatz zu den bei den Kobalthalogeniden gefundenen Verhältnissen existieren aber beim Nickel auch Verbindungen, in denen einige Hydroxylgruppen an der koordinativen Bindung des Neutralteils am Metall nicht teilnehmen. Hierher gehören die beiden hellblauen Verbindungen mit Triäthylolamin vom Typus III¹⁾, sowie noch die folgende blaue Verbindung mit Monoäthylolamin mit 4 Aminmolekülen pro Ni-Atom:



Das Nickel zeigt also im Verhältnis zu seiner Affinität zum Aminstickstoffatom eine geringere Affinität zum Hydroxylsauerstoff als das Kobalt, und hiermit steht wohl auch die Abwesenheit einer irgendwie erheblichen Neigung der Nickelsalze, die Äthylolamine innerkomplex zu binden, in ursächlichem Zusammenhang. Als einziges Salz, das die Aminoskomponente teilweise in innerkomplexer Bindung enthält, konnte beim Nickel lediglich die folgende grüne Verbindung mit Diäthylolamin gefunden werden, die sich auffälligerweise vom Chlorid ableitet:



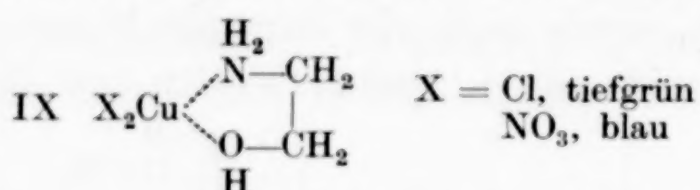
¹⁾ Diese Verbindungen sind wohl identisch mit denen von F. GARELLI u. A. TETTAMANZI in Estratto Dagli, Atti della Reale Accademia delle Science di Torino 68 (1932/33), 502 (dort auch von Mg-, Sr- und Ca-Chlorid). Die allgemeinen komplexchemischen Eigenschaften des Nickels lassen uns jedoch die oben gegebene Formulierung wahrscheinlicher erscheinen als die von dem italienischen Autor gegebene.

²⁾ An Stelle der beiden H₂O-Moleküle können auch 2 Cl-Atome im Komplex gebunden sein.

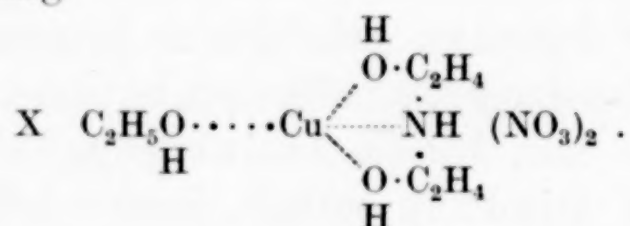
Pyridinzusatz begünstigte in keinem der Fälle die Bildung innerkomplexer Verbindungen¹⁾.

Auch die mit Kupfersalzen und Mono- und Diäthylolamin erhaltenen Komplexe sind sämtlich normal gebaut.

Kupfersulfat gibt mit Monoäthylolamin eine Einlagerungsverbindung mit 3 Aminmolekülen pro Kupferatom; diese Substanz ist blau und entspricht dem oben angegebenen Typ I. Außerdem ließen sich Verbindungen aus Kupferchlorid und -nitrat mit nur einem Mol Monoäthylolamin isolieren, so daß also nunmehr vom Monoäthylolamin normale Komplexverbindungen mit 1, 2, 3 und 4 Mol. Amin pro Metallatom bekannt sind.



Zwei von den drei mit Diäthylolamin erhaltenen Kupferverbindungen leiten sich vom Chlorid und Bromid ab. Sie enthalten jeweils pro Cu-Atom 2 Aminmoleküle und gehören in ihrer Konstitution zu dem obenerwähnten Typ V. Die dritte Verbindung hat die Zusammensetzung



Kupfer-Triäthylolaminkomplexe wurden wegen der hochsirupösen Beschaffenheit der Mutterlaugen von uns nicht isoliert²⁾.

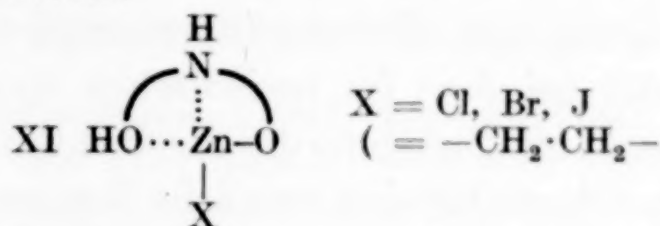
Sind somit die Reaktionen, die die Nickel- und Kupfersalze mit den Äthylolaminen geben, einander recht ähnlich, so weicht das Verhalten der Zinksalze hiervon deutlich ab. Zinkchlorid und -bromid geben zwar mit Monoäthylolamin normale Anlagerungsverbindungen, die pro Mol Metallhalogenid 2 Mole Amin enthalten, und denen somit die Konstitution IV (vgl. oben) mit koordinativ 6-wertigem Zink zuzuschreiben ist³⁾. Auch Zinksulfat liefert mit

¹⁾ Nach ESTRATTO DAGLI, l. c. 69 (1933/34), 96, existiert noch ein weiteres Innerkomplexsalz, und zwar aus NiJ_2 und Triäthylolamin.

²⁾ Vgl. ESTRATTO DAGLI, l. c., die eine Kupfer-Rhodanid- u. Chlorid-Verbindung vom Typ XII isolierten.

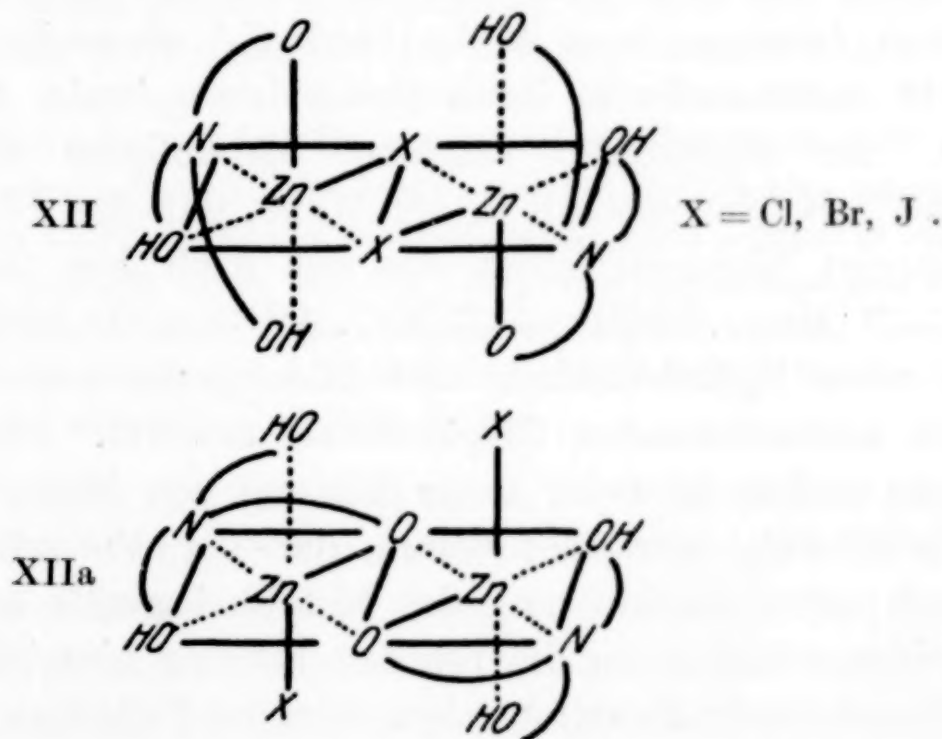
³⁾ Bezüglich der Bedenken gegen die an sich vielleicht naheliegende Formulierung dieser Substanzen als Einlagerungsverbindungen mit demgemäß koordinativ nur 4-wertigem Zentralatom vgl. W. HIEBER u. E. LEVY, Z. Elektrochem. 39 (1933), 26 ff.

diesem primären Amin eine normale Einlagerungsverbindung vom Typ I mit 3 Molekülen der organischen Komponente pro Zinkatom. Mit den beiden anderen Aminen entstehen hingegen nur noch innerkomplexe Verbindungen. Diäthylolamin gibt mit den 3 Zinkhalogeniden den schon beim Kobalt aufgefundenen Typ¹⁾ mit koordinativ 4-wertigem Metall:



Für die sterische Konfiguration dieser Verbindungen gilt das bereits früher¹⁾ für die analogen Kobaltverbindungen Gesagte.

Die Komplexe mit Triäthylolamin sind dimer. In ihnen fungiert das Amin ebenso wie in den Kobalt-Triäthylolaminkomplexen und im Gegensatz zu seinem Verhalten in den Nickelkomplexen koordinativ 4-wertig²⁾. Die Brücke zwischen den beiden Kernen bilden entweder die Halogenatome (XII) oder vielleicht noch wahrscheinlicher die „ol“-Gruppen (XIIa):



¹⁾ W. HIEBER u. E. LEVY, Lieb. Ann. 500 (1932), 20 und 24.

²⁾ Diese Verbindungen lassen sich prinzipiell auch analog dem Typ XI ein-kernig und dann koordinativ mit nur 3-wertigem Amin formulieren. Mit Rücksicht jedoch auf die beim Kobalt gefundene große Neigung dieser innerkomplexen Salze zur Mehrkernigkeit, die geradezu als stabilisierendes Prinzip für diese Verbindungen aufgefaßt werden muß (das einzige innerkomplexe Nickelsalz mit den Äthylolaminen ist auch 2-kernig!) dürfte die 2-kernige Formulierung auch hier wohl die wahrscheinlichere sein. Die Zinksalze sind ferner in ihren Reaktionen mit den Äthylolaminen den Kobaltsalzen ähnlicher als den Nickel- und Kupfersalzen, was ebenfalls für die hier gegebene Formulierung spricht.

Überblickt man das präparative Material, so ist festzustellen, daß bei keinem der untersuchten Salze die Innerkomplexsalzbildung mit derjenigen Ausschließlichkeit erfolgt, wie sie für die Reaktionen der Kobalthalogenide mit den Äthylolaminen charakteristisch war. Im Gegenteil ist sie zunächst überraschenderweise bereits beim Nickel fast vollkommen verschwunden. Dieser Rückgang in der Neigung zur Bildung innerkomplexer Salze mit den Äthylolaminen hält bei dem im periodischen System benachbarten Kupfer an, und erst mit Zunahme des unedlen Charakters des Metalls beim Zink findet sich wieder eine deutliche Tendenz, mit den 3 untersuchten Aminen innerkomplexe Verbindungen zu bilden, wenn auch die beim Kobalt beobachtete Ausschließlichkeit der Innerkomplexsalzbildung jedenfalls hier noch nicht wieder erreicht wird¹⁾.

Der fast vollständige Ausfall der alkoholysischen Reaktion der Innerkomplexsalzbildung²⁾ mit den Äthylolaminen beim Nickel, der in Hinblick auf die beim sonst so verwandten Kobalt gefundenen Verhältnisse besonders bemerkenswert erscheint, findet eine auffällige und wohl mehr als lediglich äußere Parallele in den Unterschieden, die nach H. MEERWEIN³⁾ die alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid einerseits und Nickelchlorid andererseits in ihren Reaktionen mit Diazomethan zeigen. Im allgemeinen reagieren alkoholische Metallhalogenidlösungen mit Diazomethan in der Weise, daß das Diazomethan mit dem sauren Wasserstoffatom, das sich nach dem Schema $\text{Me}^{++} + \text{ROH} \rightleftharpoons [\text{Me} \dots \text{OR}]\text{H}^{++} \rightleftharpoons [\text{Me} \dots \text{OR}]^+ + \text{H}^+$ bildet, in üblicher Weise unter N_2 -Entwicklung und Bildung des zunächst als positiv geladen anzunehmenden CH_3 -Radikals umgesetzt. Dieses stabilisiert sich nun weiter entweder unter Bildung von Methylhalogenid und Metallalkoholat, oder aber derart, daß der Methyläther des betr. Alkohols unter Rückbildung des Metallhalogenids entsteht. Keine der beiden offenbar an die primäre Bildung hinreichender Mengen von H^+ geknüpfte Reaktionsfolgen wird im Falle des NiCl_2 realisiert,

¹⁾ Es besteht also kein Zusammenhang zwischen der Neigung zu Innerkomplexsalzbildung und der Ionisierungsspannung des betr. Metalls, woran man vielleicht denken könnte, wenn man die von F. REIFF [Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 321] entwickelten Gesichtspunkte sowie den Umstand berücksichtigt, daß die Bildung von inneren Komplexsalzen mit den Äthylolaminen intermediär über die entsprechenden Alkoxysäuren verläuft.

²⁾ Vgl. hierzu W. HIEBER u. E. LEVY, Lieb. Ann. 500 (1932), 25 ff u. E. LEVY, Diss. Heidelberg 1933.

³⁾ H. MEERWEIN, Lieb. Ann. 484 (1930), 1.

sondern es wird hier das Diazomethan unter Polymethylenbildung katalytisch zersetzt. Hiermit in Übereinstimmung ist der beim Nickel beobachtete, fast gänzliche Ausfall derjenigen Reaktionen mit den Äthylolaminen, die, wie die Bildung innerkomplexer Verbindungen mit ihnen, auf dem durch die Aminogruppe bedingten Abfangen von H-Ionen beruhen, die ihrerseits aus der Wechselwirkung zwischen Metallsalz und den alkoholischen Hydroxylgruppen entstanden sind.

Ein weiterer erwähnenswerter Unterschied zwischen den in Rede stehenden Diazomethan- und Äthylolaminreaktionen liegt ferner darin, daß im Falle der Alkoholatbildung mit Diazomethan das Halogenion durch die Bildung des homöopolar aufgebauten Methylhalogenids auch als Ion vollständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird, während bei den Vergleichsreaktionen mit den Äthylolaminen das aus dem Molekülverband des Metallhalogenids etwa schon gelöste bzw. zu ihm nicht mehr koordinierbare Halogenion als Anion des entsprechenden Ammoniumsalzes gemäß dessen Löslichkeit am Gleichgewicht teilnimmt und seine Massenwirkung ausübt. So läßt das Spiel dieser beiden Faktoren — Alkoholyse und weiteres Verhalten der Halogenionen — gut verstehen, daß es auch Salze wie z. B. das CuCl_2 gibt, die in ihren alkoholischen Lösungen mit Diazomethan unter Alkoholatbildung reagieren, bei denen aber mit den stark H-Ionen-affinen Anhydrobasen der Äthylolamine trotzdem eine Alkoholatbildung nicht erfolgt. In diesen gleichen Zusammenhang der mehr oder minder weitgehenden Entfernung der Halogenionen aus dem Reaktionssystem als reaktionslenkendes Moment gehören auch die bereits oben genannten Details des Verhaltens der Zinkhalogenide, die nur mit Monoäthylolamin normale Anlagerungsverbindungen geben, mit den beiden anderen Aminen aber innere Komplexsalze; denn die Löslichkeiten der Ammoniumhalogenide nehmen in der Folge Mono-, Di-, Triäthylolamin so ab, daß die Triäthylolammoniumhalogenide schon zu den schwer löslichen Salzen zählen. Selbstverständlich können die Löslichkeitseigenschaften der entstehenden Metallkomplexverbindungen für den jeweiligen Reaktionsablauf ebenfalls eine Rolle spielen.

Im ganzen ergibt sich also, daß die in der 1. Mitteilung gegebene Beschreibung der Innerkomplexsalzbildung mit Äthylolaminen als eine alkoholytische Reaktion sich auch bei der Darstellung des neuen experimentellen Materials bewährt hat. Ferner hat sich erwiesen, daß die dort vertretene Anschauung, wonach die bei den Kobaltsalzen gefundenen Verhältnisse nicht ohne weiteres für die Umsetzungen der Äthylolamine mit Salzen anderer Metalle verallgemeinert werden dürfen, zu Recht besteht. Darüber hinaus hat sich schließlich im Falle des Nickels gezeigt, daß, wie es bereits in der Einleitung zu dieser Untersuchungsreihe in der 1. Mitteilung mehr programmatisch angedeutet wurde, die Reaktionen mit den Äthylolaminen in der Tat in geeigneten Fällen auf feinere Unterschiede in den spezifischen Affinitäten der Zentral-

atome zu verschiedenen nebenvalenzaktiven Gruppen ansprechen. Denn die Verbindungen vom Typ III und besonders das Jodid VII, in denen die Amine teilweise mit einem niederen als mit ihrem maximal möglichen Koordinationswert fungieren, sind ihrer Entstehung nach so zu deuten, daß in der Konkurrenz um die Koordinationsstellen am zentralen Nickelatom in einigen Fällen die Affinität des Metalls zu solchen Hydroxylgruppen, deren zugehörigen Aminogruppen bereits am Zentralatom fixiert waren, sich schwächer erwiesen hat, als die Affinität des Nickelatoms zu Aminogruppen neuer, überhaupt noch nicht gebundener Aminmoleküle. In unserer ausführlichen 1. Untersuchung konnte umgekehrt ausdrücklich darauf hingewiesen werden¹⁾, daß beim Kobalt „auch die reine Nebenvalenzkraft der intakten alkoholischen Hydroxylgruppe zum Kobaltzentrum durch die Ringbildung soweit gestärkt erscheint, daß sie der spezifischen Affinität dieses Metalls zu Aminstickstoffatomen neuer Aminmoleküle stets überlegen ist“.

Präparativer Teil

I. Komplexe von Kobaltnitrat und -sulfat

(Bearbeitet von E. A. EHMANN)

Kobaltnitrat und Monoäthylolamin. Man versetzt eine Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der dreifach molekularen Menge Monoäthylolamin. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator kristallisiert die Triäthylolamin-Verbindung aus der fast eingedunsteten Lösung als mikrokristallines rotes Pulver aus, das mit Methanol und Petroläther gewaschen und getrocknet wird.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$.	Ber. Co	16,10	N	19,13
	Gef. „	15,91; 16,11	„	19,06

Kobaltnitrat und Diäthylolamin. Eine Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol. Kobaltnitrat in 5 cm³ abs. Methanol wird mit der $\frac{1}{2}$ -molaren Menge Diäthylolamin versetzt. Aus der dunkelroten Lösung lassen sich nach einigen Tagen gut ausgebildete, tiefrot glänzende Kristalle isolieren, die mit Methanol und Petroläther gewaschen werden.

Bei Verwendung von abs. Äthylalkohol als Lösungsmittel erhält man dieselbe Verbindung mit 2 Mol. Äthanol.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.	Ber. Co	28,68	N	10,22
	Gef. „	28,61	„	10,19
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.	Ber. Co	26,87	N	9,57
	Gef. „	27,08	„	9,23

¹⁾ l. c. S. 17.

Kobaltnitrat und Triäthylolamin. Aus der wie oben bereiteten abs. äthylalkoholischen Lösung der Komponenten unter Verwendung der dreifach molaren Menge Amin kristallisiert nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator eine rotbraune Substanz aus.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}$	Ber. Co	12,25	N	11,64
	Gef. „	12,21	„	11,46

Kobaltsulfat und Triäthylolamin. Man versetzt eine Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 20 cm^3 abs. Methanol mit der 2- oder 3fachen Menge des in 5 cm^3 abs. Methanol gelösten Amins. Aus der dunkelroten Lösung fällt nach kurzem Stehen die Verbindung in blaßrosa farbenen, seidig glänzenden Kristallen aus, die wie üblich gewaschen und getrocknet werden.

$\text{CoSO}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}$	Ber. Co	13,01	N	6,18	SO_4	21,19
	Gef. „	12,81	„	6,17	„	21,08

Aus dem blaßrosa Filtrat dieser Verbindung kristallisiert nach längerem Stehen im Exsikkator eine rote, gut definierte Substanz aus, die wahrscheinlich als basisches Salz formuliert werden muß.

$\text{Co}_2[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}]_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$	Ber. Co	16,01	N	3,80	SO_4	13,04
	Gef. „	16,28	„	3,92	„	13,52

II. Komplexe von Nickelsalzen

(Bearbeitet von K. HEINTZ)

Die folgenden Versuche mit Nickelsalzen wurden in der Weise ausgeführt, daß die äthylalkoholische Lösung der betreffenden Salze unter Umschütteln in die abgemessene Menge des Amins langsam eingegossen wird; die so erhaltene Lösung stellt man mehrere Tage bzw. Wochen im Exsikkator über Natronkalk zur Kristallisation. Infolge der Viskosität der Lösungen erfolgt die Kristallisation außerordentlich träge; Ansätze mit hohem Amingehalt kristallisieren häufig überhaupt nicht mehr. Sämtliche Verbindungen werden durch reines Wasser infolge Hydrolyse mehr oder weniger rasch zersetzt.

Nickelsulfat- und -nitrat geben mit der 3fach molekularen Menge Monoäthylolamin wohldefinierte blaue Verbindungen, die auf 1 Mol. Nickelsalz 3 Mol. Amin enthalten.

$\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Ni	17,36	N	12,43	SO_4	28,47
	Gef. „	17,27	„	12,37	„	27,66

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Ni	16,00	N	19,04
	Gef. „	15,74	„	19,13

Die Verbindungen der Nickelhalogenide mit Mono-, Di- und Triäthylolamin und ihre Darstellung aus den Komponenten sind in den folgenden Tabellen 1—3 zusammengefaßt. Sämtliche Substanzen sind sehr gut kristallisiert.

Tabelle 1
Verbindungen der Nickelhalogenide mit Monoäthylolamin

Verbindung . Ansatz: Mol. Amin pro Mol. Nickelsalz ¹⁾ Farbe Anal. in %	NiCl ₂ ·3 Amin etwa 3 blau Ber. Ni 17,72 Cl 21,40 Gef. Ni 17,67 Cl 21,27	NiCl ₂ ·2 Amin etwa 2 grün Ber. Ni 23,31 Cl 28,17 Gef. Ni 23,45 Cl 28,04	NiBr ₂ ·3 Amin etwa 3 blau Ber. Ni 14,64 Br 39,78 N 10,45 Gef. Ni 14,45 Br 39,69 N 10,35
Verbindung . Ansatz: Mol. Amin pro Mol. Nickelsalz . Farbe Anal. in %	NiBr ₂ ·2 Amin etwa 2 grün Ber. Ni 17,22 Br 46,92 N 8,22 Gef. Ni 17,06 Br 46,73 N 8,37	NiJ ₂ ·2 Amin·H ₂ O etwa 2 grün Ber. Ni 12,87 J 55,71 N 6,14 Gef. Ni 13,09 J 55,61 N 6,28	NiJ ₂ ·3 Amin etwa 3 blau Ber. Ni 11,83 J 51,24 N 8,47 Gef. Ni 11,67 J 51,33 N 8,32
Verbindung Ansatz: Mol. Amin pro Mol. Nickelsalz Farbe Anal. in %	NiJ ₂ ·4 Amin etwa 4 blau Ber. Ni 10,54 J 45,61 N 10,06 Gef. Ni 10,61 J 45,70 N 10,01		

Tabelle 2
Verbindungen der Nickelhalogenide mit Diäthylolamin

Verbindung	Ni ₂ Cl ₃ ·3 Amin-H·2H ₂ O ²⁾		NiCl ₂ ·2 Amin·H ₂ O ²⁾	
Ansatz: Mol. Amin pro				
Mol. Nickelsalz	etwa 2		etwa 2	
Farbe	grün		blau	
Anal. in %	Ber. Ni 20,44 Cl 18,44 N 7,31		Ber. Ni 16,40 Cl 19,82 N 7,82	
	Gef. Ni 20,40 Cl 18,45 N 7,25		Gef. Ni 16,43 Cl 19,77 N 7,73	

Verbindung .	NiCl ₂ ·1 Amin·H ₂ O	NiBr ₂ ·2 Amin	NiJ ₂ ·2 Amin
Ansatz:			
Mol. Amin pro			
Mol. Nickelsalz .	etwa 1	etwa 2	etwa 2
Farbe	grün	blau	blau
Anal. in % . . .	Ber.	Ber.	Ber.
	Ni 23,22 Cl 28,06 N 5,54	Ni 13,70 Br 37,35 N 6,53	Ni 11,23 J 48,58 N 5,35
	Gef.	Gef.	Gef.
	Ni 23,26 Cl 27,81 N 5,62	Ni 13,60 Br 37,34 N 6,63	Ni 11,27 J 48,46 N 5,23

Tabelle 3
Verbindungen der Nickelhalogenide mit Triäthylolamin

Verbindung Ansatz: Mol. Amin pro Mol. Nickelsalz Farbe Anal. in %	NiCl ₂ ·2 Amin etwa 2—3 hellblau Ber. Ni 13,72 Cl 16,57 Gef. Ni 13,87 Cl 16,69	NiBr ₂ ·2 Amin etwa 2—3 hellblau Ber. Ni 11,35 Br 30,93 N 5,41 Gef. Ni 11,31 Br 31,07 N 5,36
---	---	---

1) Verwandt wird stets gew. Alkohol als Lösungsmittel.
2) Diese beiden aus demselben Ansatz kristallisierenden Verbindungen konnten bequem durch Auslese der Kristalle voneinander getrennt werden.

III. Komplexe von Kupfersalzen

(Bearbeitet von G. BADER)

Kupfersulfat und Monoäthylolamin. Die Tri-Mono-äthylolamin-Verbindung entsteht beim Eindunsten der wäßrigen Lösung der Komponenten, 1 Mol. Kupfersulfat und etwa 10 Mole Amin, auf dem Wasserbad. Leuchtend blaue, prismatische Kristalle, die sich in Wasser gut lösen.

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Cu	18,55	SO_4	28,03
	Gef. „	18,41	„	27,97

Derselbe Versuch mit Kupfernitrat ergibt ein feinkristallines blaues Salz aus gleichen Molekülen der Komponenten¹⁾.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Cu	25,57	N	16,90
	Gef. „	25,54	„	16,84

Kupferchlorid und Monoäthylolamin. Eine Lösung von 1,3 g wasserfreiem CuCl_2 in 100 cm³ abs. Alkohol versetzt man mit einer solchen von Monoäthylolamin solange, bis der zuerst ausfallende Niederschlag nicht mehr gelöst wird; hierzu sind etwa $\frac{2}{3}$ Mol. des Amins pro Mol. CuCl_2 notwendig. Es wird filtriert und das Filtrat im Vakuum stark eingengt. Die Substanz scheidet sich in tiefgrünen, unter dem Mikroskop prismatischen Kristallen aus. Sie ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

$\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Cu	32,50	Cl	36,26
	Gef. „	32,32	„	36,18

Kupfernitrat und Diäthylolamin¹⁾. Die Substanz kristallisiert aus der alkoholischen Lösung der Komponenten nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator; blaue, glänzende Kristalle, die mit Alkohol gewaschen werden.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ber. Cu	18,77	N	12,41
	Gef. „	18,81	„	12,63

Kupferchlorid und Diäthylolamin. Die abs. methylalkoholische Lösung von CuCl_2 (wasserfrei) versetzt man mit der 2fach molekularen Menge des Amins. Beim Eindunsten im Exsikkator erhält man blaue, prismatische Kriställchen, die in Wasser, Alkohol und Pyridin leicht löslich sind.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}$	Ber. Cu	18,44	Cl	20,58
	Gef. „	18,24	„	20,60

Kupferbromid und Diäthylolamin. Die Substanz entsteht wie die vorhergehende in unregelmäßigen grünen Kristallen.

¹⁾ Nach Versuchen von E. A. EHMANN.

Die grüne Farbe dieser Substanz könnte auch auf eine direkte Kupfer-Brom-Verbindung zurückzuführen sein (in Abweichung von Typ V, Seite 2), das Amin würde hiernach nur koordinativ 2-wertig fungieren (K. Z. 6 für Kupfer).

$\text{CuBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}_2$	Ber. Cu	14,66	Br	36,88
	Gef. „	14,51	„	36,81

IV. Komplexe von Zinksalzen

(Bearbeitet von G. BADER)

Zinksulfat und Monoäthylolamin¹⁾. Die wäßrige Lösung von Zinksulfat wird solange mit Monoäthylolamin versetzt, bis der zunächst entstehende flockige Niederschlag sich wieder gelöst hat (etwa 4,2-fach molekulare Menge Amin). Beim Eindunsten der klaren Lösung im Exsikkator scheidet sich die gut kristallisierte Substanz aus.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Zn	18,97	SO_4	27,88	N	12,19
	Gef. „	18,86	„	27,76	„	11,95

Zinkchlorid und Monoäthylolamin. Wasserfreies Zinkchlorid wird direkt in Monoäthylolamin gelöst. Diese Lösung erstarrt oft erst nach einigen Tagen zu einem Brei, der mit abs. Alkohol gut ausgewaschen wird. Farblose, in Alkohol und Wasser unlösliche Kristallflitter, die sich beim Erhitzen mit Wasser unter Hydrolyse zersetzen.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Zn	25,29	Cl	27,43
	Gef. „	25,49	„	27,14

Zinkbromid und Monoäthylolamin. Darstellung und Isolierung wie bei der Chloridverbindung. Wohlausgebildete, prismatische Kristalle.

$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$	Ber. Zn	18,82	Br	46,02
	Gef. „	19,07	„	45,66

Die in beiden Fällen etwas zu hohen Zink- und zu niedrigen Halogenwerte sind wohl bereits darauf zurückzuführen, daß die Substanz durch das in geringen Mengen sich bildende innere Salz ZnX (Monoäthylolamin — H), $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ verunreinigt ist.

Zinkchlorid und Diäthylolamin. Eine abs. alkoholische Lösung von ZnCl_2 wird mit der 2fach molekularen Menge Diäthylolamin (in abs. Alkohol) versetzt. Beim Eindunsten im Vakuum oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich die Verbindung als mikrokristallines, farbloses Pulver aus. Es ist löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Wasser zersetzt unter Hydrolyse.

¹⁾ Nach Versuchen von E. A. EHMANN.

$\text{ZnCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{HNH}$.	Ber. Zn	31,62	Cl	17,30
	Gef. „	31,92	„	17,31

Die entsprechende Bromid- und Jodidverbindung mit Diäthylolamin wird in gleicher Weise aus ZnBr_2 bzw. ZnJ_2 dargestellt. Die Substanzen sind auch in heißem Alkohol nur sehr wenig löslich. Die Jodidverbindung kristallisiert in schönen, mikroskopisch kleinen Stäbchen.

$\text{ZnBr} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{HNH}$.	Ber. Zn	26,20	Br	32,03
	Gef. „	25,97	„	31,76
$\text{ZnJ} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{HNH}$.	Ber. Zn	21,98	J	42,62
	Gef. „	21,87	„	42,71

Zinkchlorid und Triäthylolamin. Die zum Sieden erhitzte Lösung von 2,7 g ZnCl_2 in 50 cm³ abs. Methanol wird mit einer solchen von 3 g Triäthylolamin (mol. Verh. 1:1) in 10 cm³ abs. Methanol versetzt. Man erhitzt noch kurze Zeit und filtriert noch heiß die abgeschiedene Substanz ab. Das nachträglich aus dem Filtrat sich weiter ausscheidende Produkt ist bereits mit dem Chlorhydrat der Base verunreinigt. Die Substanz kristallisiert in prismatischen Nadelchen.

$\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{H}_2\text{N}$.	Ber. Zn	26,16	Cl	14,20	N	5,63
	Gef. „	25,84	„	14,10	„	5,65

Zinkbromid und Triäthylolamin. Die wie die vorige Verbindung dargestellte Substanz ist leicht und sofort rein, d. h. ohne Beimengung des Bromhydrats der Base zu erhalten. Schöne, zu Büscheln gehäufte Nadelchen.

$\text{ZnBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{H}_2\text{N}$.	Ber. Zn	22,28	Br	27,24
	Gef. „	22,22	„	27,18

Zinkjodid und Triäthylolamin. Die wie die vorhergehenden Verbindungen dargestellte Substanz kristallisiert in zu linsenförmigen Aggregaten vereinigten Prismen.

$\text{ZnJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{H}_2\text{N}$.	Ber. Zn	19,20	J	37,18
	Gef. „	19,03	„	37,38

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1934.

Über die Löslichkeit des Wismutphosphats in Salzsäure

Von K. A. JENSEN

Bekanntlich ist das Wismutphosphat in Salpetersäure sehr schwer, in Salzsäure dagegen leicht löslich. Die Löslichkeitserhöhung bei Gegenwart von Chlorionen ist so bedeutend, daß sie nur durch Komplexbildung erklärt werden kann. Hierin ist ja auch nichts überraschend, es sind ja seit langem mehrere Chlorobismutiate bekannt, hauptsächlich sich von den Säuren HBiCl_4 und H_2BiCl_5 ableitend¹⁾, deren Vorhandensein auch in Lösungen von BiCl_3 in Salzsäure nachgewiesen ist²⁾. Im vorliegenden Falle liegt jedoch auch die Möglichkeit einer Bildung von Phosphatokomplexen vor. Zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden, war der Zweck vorliegender Untersuchung.

Wir bemerken zunächst, daß das Wismutphosphat nur bei Gegenwart von Wasserstoffionen löslich ist. Selbst beim Kochen von BiPO_4 mit einer 1 m-NaCl-Lösung entspricht die gelöste Menge weniger als 1 mg Bi/Liter. Der Niederschlag wird dabei scheinbar geändert, er wird chlorhaltig, und die Lösung reagiert schwach sauer. Vielleicht läßt sich der sich abspielende Prozeß folgendermaßen formulieren:



Durch Zusatz selbst sehr kleiner Mengen freier starker Säure wird die Löslichkeit außerordentlich vergrößert, und der Bodenkörper ist dann niemals chlorhaltig.

Die Löslichkeit ist also abhängig sowohl von der Wasserstoffionenkonzentration wie von der Chlorionenkonzentration, vielleicht auch von der Phosphorsäurekonzentration.

Bei Konstanthaltung der zwei Variablen und unter solchen Versuchsbedingungen, daß das Massenwirkungsgesetz annähernd erfüllt ist, ist die Abhängigkeit der Wismutkonzentration von der dritten Variablen durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$C_{\text{Bi}} = k_1 C_{\text{Cl}^-}^m; \quad C_{\text{Bi}} = k_2 C_{\text{H}^+}^n; \quad C_{\text{Bi}} = k_3 C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^p,$$

¹⁾ R. WEINLAND, A. ALBER u. Z. SCHWEIGER, Arch. Pharm. **254** (1916), 521. R. ABEGG, Handbuch der anorg. Chem. 3, III, 653.

²⁾ A. A. NOYES, F. W. HALL u. J. A. BEATTIE, Journ. Am. chem. Soc. **39** (1917), 2527.

wo C_{Bi} die Konzentration des komplex gebundenen Wismuts bedeutet, welche übrigens gleich der totalen Wismutkonzentration gesetzt werden kann, da die Löslichkeit des Wismutphosphats in mit H_3PO_4 versetzter HNO_3 verschwindend ist.

Nun ist es nicht möglich, diese Versuchsbedingungen streng zu verwirklichen, weil die Konzentrationen verändert werden, wenn Wismutphosphat in Lösung geht. Bei solchen Konzentrationen, bei denen nur wenig BiPO_4 gelöst ist, sind die Bedingungen jedoch mit solcher Annäherung erfüllt, daß man auf diese Weise die Koeffizienten m , n und p bestimmen kann.

Um die Wasserstoffionen- und Chlorionenkonzentration unabhängig voneinander variieren zu können, wurde die Löslichkeit nicht in Salzsäure, sondern in Gemischen von Salpetersäure und Natriumchlorid untersucht. Bei den Versuchen mit variierender Chlorionenkonzentration wurde außer NaCl auch soviel NaNO_3 zugesetzt, daß die Salzkonzentration konstant gleich 1 m war.

Die in den Tabellen 1—4 angeführten Versuche zeigen eindeutig, daß die Löslichkeit des Wismutphosphats mit der dritten Potenz der Chlorionenkonzentration wächst. In 0,5 m- und 1 m- HNO_3 , wo die Löslichkeit des BiPO_4 nicht ganz gering ist, steigen die $C^3_{\text{NaCl}}/C_{\text{Bi}}$ -Werte, wie vorausszusehen, etwas mit wachsender Chlorionenkonzentration.

Tabelle 1

25°. 0,1 n- HNO_3 . 0,1 m- H_3PO_4 . Ionenstärke: 1,11

C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k	C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k
0,5	0,00055	227	2,21	0,8	0,00203	252	2,27
0,6	0,000912	237	2,26	0,9	0,00275	265	2,31
0,7	0,00148	232	2,14	1,0	0,00380	263	2,17

Tabelle 2

25°. 0,2 n- HNO_3 . 0,2 m- H_3PO_4 . Ionenstärke: 1,20

C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k	C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k
0,2	0,00011	72,7	2,89	0,7	0,00432	79,4	2,75
0,3	0,00037	73,0	2,86	0,8	0,00638	80,3	2,61
0,4	0,00087	73,6	2,84	0,9	0,00913	79,8	2,40
0,5	0,00165	75,8	2,83	1,0	0,0121	82,6	2,29
0,6	0,00279	77,4	2,80				

Tabelle 3

25°. 0,5 n-HNO₃. 0,5 m-H₃PO₄. Ionenstärke: 1,50

C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k	C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k
0,1	0,000085	11,8	2,95	0,6	0,0150	14,4	2,52
0,2	0,00069	11,6	2,79	0,7	0,0209	16,4	2,60
0,3	0,00222	12,2	2,79	0,8	0,0288	17,8	2,47
0,4	0,00480	13,3	2,88	0,9	0,0348	20,9	2,67
0,5	0,00885	14,1	2,78	1,0	0,0453	22,2	2,39

Tabelle 4

25°. 1,0 n-HNO₃. 1,0 m-H₃PO₄. Ionenstärke: 2,00

C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k	C_{NaCl}	C_{Bi}	$\frac{C^3_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Bi}}}$	k
0,1	0,000414	2,41	2,32	0,4	0,0183	3,50	2,08
0,2	0,00335	2,39	2,02	0,5	0,0292	4,28	2,12
0,3	0,00922	2,93	2,11				

Tabelle 5

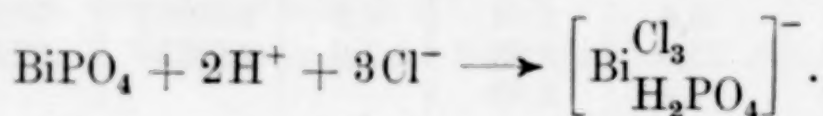
25°. 1 n-HNO₃. 1 m-NaCl

$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	C_{Bi}	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	C_{Bi}	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	C_{Bi}	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	C_{Bi}
0,1	0,1000	0,4	0,0951	0,7	0,0918	0,9	0,0903
0,2	0,1010	0,5	0,0938	0,8	0,0916	1,0	0,0906
0,3	0,0986	0,6	0,0929				

Einige Versuche über den Einfluß der Phosphorsäurekonzentration sind in Tabelle 5 enthalten. Sie ergeben, daß die Löslichkeit des Wismutphosphats in erster Annäherung von der Phosphorsäurekonzentration unabhängig ist.

Man kann deshalb die Abhängigkeit der Wismutkonzentration von der Wasserstoffionenkonzentration durch Vergleich der $C^3_{\text{NaCl}}/C_{\text{Bi}}$ -Werte bei verschiedenen Säurekonzentrationen sehen (die Phosphorsäure ist in diesen Konzentrationen nur zu wenig Prozent dissoziiert, so daß die Wasserstoffionenkonzentration praktisch durch die Salpetersäurekonzentration bestimmt wird). Es ergibt sich annähernd eine Abhängigkeit von der zweiten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration.

Diesen Ergebnissen gemäß wird die Löslichkeit der Hauptsache nach durch die Bildung eines Trichloro-Phosphatkomplexes bedingt:



Es verschwinden also 3 Chlorionen und 2 Wasserstoffionen für jedes Mol BiPO_4 , welches in Lösung geht. In denjenigen Lösungen, in welchen die Ionenstärke und demnach die Aktivitäten konstant sind, sollte deshalb $k = (C_{\text{NaCl}} - 3C_{\text{Bi}})^3 \cdot (C_{\text{HNO}_3} - 2C_{\text{Bi}})^2 / C_{\text{Bi}}$ konstant sein. Wie aus den Tabellen 1—4 ersichtlich, ist dies nicht genau der Fall, sondern die k -Werte steigen etwas mit wachsender Chlorionenkonzentration. Dies mag daran liegen, daß neben dem Phosphatokomplex auch ein wenig vom Tetrachlorokomplex gebildet wird. Daß die Löslichkeit immerhin etwas, wenn auch nur wenig, von der Phosphorsäurekonzentration abhängig ist, deutet auch darauf, daß auch Komplexe ohne Phosphationen, z. B. BiCl_4^- , vorkommen. Es ist aber auch möglich, daß die Nichtkonstanz der k -Werte durch experimentelle Fehler verursacht wird. Das BiPO_4 wird bei Gegenwart von H_3PO_4 nur sehr langsam gelöst, und die Lösungen mußten mit BiPO_4 bis zu 4 Wochen rotiert werden, um einigermaßen konstante und reproduzierbare Werte zu erhalten. Namentlich in den Lösungen, in welchen nur wenig BiPO_4 gelöst wird, ist die Sättigung vielleicht noch nicht völlig erreicht. Die experimentelle Genauigkeit erlaubt deshalb nicht, auf feinere Einzelheiten einzugehen. Die k -Werte sind jedoch so nahe konstant, daß andere Komplexe als $\left[\text{Bi}^{\text{Cl}_3}_{\text{H}_2\text{PO}_4}\right]^{\frac{1}{2}}$ bei den untersuchten Konzentrationen nur in untergeordnetem Maß zugegen sein können.

Experimentelles

Das für die Versuche verwendete BiPO_4 wurde durch Fällung einer heißen, salpetersauren Lösung von BiONO_3 mit einer heißen Lösung von Na_2HPO_4 dargestellt. Der Niederschlag wurde mit verdünnter HNO_3 und heißem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Bestimmung des Wismuts geschah nach R. BERG¹⁾ durch Fällung als das 8-Oxychinolinsalz $(\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH})[\text{BiJ}_4]$ und jodometrische Titrierung desselben²⁾. Diese Methode gestattet, selbst sehr kleine Wismutmengen recht genau zu bestimmen, und die Fällung wird durch die Gegenwart größerer Chloridmengen nicht gestört, nur etwas in ihrer Empfindlichkeit beeinträchtigt. Auch durch die Gegenwart von H_3PO_4 wird die Fällung nicht gestört.

¹⁾ R. BERG, Ber. 60 (1927), 1664.

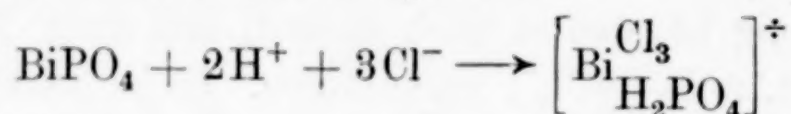
²⁾ R. BERG, Z. analyt. Chem. 69 (1926), 369.

Zusammenfassung

Die Löslichkeit von Wismutorthosphosphat wurde bei variierten Konzentrationen von Chlorion, Wasserstoffion und Phosphorsäure bestimmt.

Es zeigte sich, daß die Löslichkeit angenähert proportional der dritten Potenz der Chlorionen-, der zweiten Potenz der Wasserstoffionen- und unabhängig von der Phosphorsäurekonzentration ist.

Es wird daraus gefolgert, daß die Reaktion bei der Lösung von Wismutphosphat in Salzsäure hauptsächlich



ist.

Herrn Professor Dr. phil. J. A. CHRISTIANSEN, der mir diese Untersuchung vorgeschlagen hat, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium A der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1934.

Einige Komplexverbindungen der Thiosemicarbazide

Von K. A. JENSEN und E. RANCKE-MADSEN

I.

Anläßlich einer Untersuchung der Metallverbindungen verschiedener organischer schwefelhaltiger Stoffe wurde beobachtet, daß das Thiosemicarbazid zur Bildung von Komplexverbindungen besonders befähigt ist. Von den gewöhnlicheren Metallen bilden Cu, Ni und Co Komplexverbindungen, was schon durch die Farbe, welche eine mit Thiosemicarbazid versetzte Metallsalzlösung zeigt, ersichtlich ist: eine etwa 0,1 m-Cu-Lösung wird durch Zusatz von Thiosemicarbazid sehr dunkelblau, erscheint in größerer Schichtdicke fast schwarz, eine Ni-Lösung wird dunkelblau, eine Co-Lösung dunkelrot. Auch eine Ferrisalzlösung wird dunkelrot; diese Farbe verschwindet aber schnell, indem dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem reduziert wird.

Wenn man auf 1 Mol Metallsalz (0,1 m-Lösung) 2 Mol Thiosemicarbazid zusetzt, scheiden die Lösungen bei längerem Stehen die Komplexverbindungen aus. Die Ausscheidung wird in der Regel beschleunigt, wenn man die Lösung schwach sauer (0,01—0,1 n) macht; nur die Ausscheidung des Nickel-Thiosemicarbazid-Sulfats scheint ohne Zusatz von Säure am schnellsten vor sich zu gehen.

Die Kupferverbindungen besitzen sämtlich die Formel $[\text{CuThio}_2]\text{X}_2$ mit ionogenem Säurerest. Das Sulfat ist dunkel blaugrün, das Nitrat und Chlorid dagegen dunkelbraun; sie sind aber alle in Wasser mit dunkelblauer Farbe löslich.

Eine mit Thiosemicarbazid versetzte NiSO_4 -Lösung scheidet recht schnell, unter fast völliger Entfärbung der Lösung, rötlichbraune Kristalle von der Zusammensetzung $[\text{NiThio}_2]\text{SO}_4$ aus. Dieses Salz ist sehr schwer löslich und erteilt heißem Wasser nur eine sehr schwach blaugüne Farbe. Das entsprechende Chlorid bildet dunkelbraune Kristalle und ist leichter löslich. Sehr leicht löslich ist aber das Nitrat; dieses bekommt man erst, wenn die Lösung im Schwefelsäure-Vakuum-Exsikkator sehr stark eingedampft wird, und zwar als hochrote Kristalle, welche an der Oberfläche und den Wänden des Glases haften. Diese entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem Sulfat, welches auch beim Übergießen mit kalter konzentrierter Salpetersäure in das rote

Nitrat umgewandelt wird. Zugleich scheiden sich aber auf dem Boden des Glases auch blaue Kristalle ab, und wenn man die Eindampfung in einem hohen schmalen Glas vornimmt, gelingt es, diese als einziges Produkt zu erhalten. Der blaue Körper enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch genau 2 Mol Wasser, welche aber sehr leicht, schon durch Erwärmung auf 80—90° oder durch längeres Stehen über P_2O_5 oder durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol, abgegeben werden, wodurch er in das rote Nitrat übergeht. Dieses geht in Wasser leicht mit blauer Farbe in Lösung, in der Regel ohne daß die Kristalle sich blau färben. Wenn das feingepulverte blaue Nitrat beim Stehen über P_2O_5 entwässert wird, färbt es sich jedoch beim Befeuchten wieder blau.

Alle Versuche, ein wasserhaltiges blaues Sulfat und Chlorid zu erhalten, scheiterten.

Wenn auf 1 Mol $NiCl_2$ 3 Mol Thiosemicarbazid kommen, scheidet sich eine schön blaue Verbindung von der Zusammensetzung $[NiThio_3]Cl_2 \cdot 3H_2O$ aus¹⁾. Das entsprechende Sulfat läßt sich nicht erhalten; man bekommt auch bei Überschuß von Thiosemicarbazid nur das $[NiThio_2]SO_4$.

Aus einer mit Thiosemicarbazid versetzten $CoSO_4$ -Lösung wurden bei Ausschließung der Luft violettrote Kristalle der Verbindung $[CoThio_2]SO_4$ erhalten, beim Zutritt der Luft dagegen $KMnO_4$ -ähnliche Kristalle der Verbindung $[CoThio_3]_2(SO_4)_3$.

Während also in saurer Lösung das Thiosemicarbazid als Neutralteil fungiert, bilden sich in alkalischer Lösung Verbindungen, in welchen ein Wasserstoffatom des Thiosemicarbazids durch ein Äquivalent Metall ersetzt ist.

Die Nickelverbindung bildet sich, wenn eine heiße, mit Thiosemicarbazid versetzte Ni-Lösung ammoniakalisch gemacht wird; sie ist braun, kristallinisch und so schwer löslich, daß Ni im Filtrat mit Dimethylglyoxim kaum nachweisbar ist.

Kupfer bildet wahrscheinlich eine analoge Verbindung. Der anfänglich braune Niederschlag wird aber schnell, teils unter Stickstoffentwicklung und Reduktion des Kupfers, teils unter Kupfersulfidbildung zersetzt. Auch in neutraler Lösung findet allmählich eine Reduktion statt, namentlich, wenn auf 1 Mol Cu nur 1 Mol Thiosemicarbazid kommt. Es scheidet sich ein grauweißer Niederschlag von der Zusammensetzung CSN_3H_4Cu aus (wenn die Lösung chloridhaltig ist, mit CuCl vermengt).

¹⁾ Das Wasser wird bei 120° unter Grünfärbung abgegeben.

II.

Das Verhalten der substituierten Thiosemicarbazide wurde quantitativ nur gegenüber Nickel untersucht. Kupfer bildet aber mit fast allen dunkelblaue Verbindungen, welche wahrscheinlich von demselben Typus wie die Verbindungen mit Thiosemicarbazid selbst sind.

Sämtliche 4-Alkyl-Thiosemicarbazide bilden rote Verbindungen vom Typus $[\text{NiThio}_2]\text{X}_2$. Je größer das Alkyl ist, desto größer ist jedoch die Tendenz, blaue Verbindungen mit 3 Mol Thiosemicarbazid zu bilden. Das sehr schwer lösliche, fast zinnoberrote Nickel-4-Methylthiosemicarbazid-Sulfat wird genau wie die Thiosemicarbazidverbindung dargestellt. Auf diese Weise lassen sich dagegen von 4-Äthyl-, 4-Allyl- und 4-Phenyl-Thiosemicarbazid nur blaue Verbindungen mit 3 Mol Thiosemicarbazid darstellen, auch wenn das NiSO_4 im Überschuß zugegen ist. Diese Verbindungen sind auch sehr schwer löslich. Dagegen sind die Chloride und Nitrate sehr leicht löslich. Aus konzentrierten wäßrigen Lösungen von mit 2 Mol 4-Alkylthiosemicarbazid versetzten Lösungen von NiCl_2 oder $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ erhält man sowohl dunkelblaue wie dunkelrote Kristalle. Die blauen Verbindungen sind nicht — wie man aus dem Verhalten des Thiosemicarbazids selbst etwa erwarten könnte — die den roten Verbindungen entsprechenden wasserhaltigen Verbindungen, sondern sie enthalten 3 Mol Thiosemicarbazid, auch wenn ein größerer Überschuß von dem Nickelsalz verwendet wird. Aus verdünnten Lösungen kristallisieren nur blaue Kristalle. Je größer die Konzentration, desto zahlreicher die roten Kristalle. Bei langsamem Eindampfen bis fast zur Trockne lassen sich in der Regel die erst ausgeschiedenen blauen Kristalle fast völlig in rote umwandeln.

Allgemein kann man die roten Verbindungen aus alkoholischer Lösung darstellen. Eine alkoholische Lösung der Thiosemicarbazide wird durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erst schön dunkelblau; bei weiterem Zusatz wird die Farbe bräunlich, um bei Zusatz von 1 Mol Ni-Salz auf 2 Mole Thiosemicarbazid rein rotbraun zu werden. Obwohl die entsprechenden Verbindungen in Alkohol schwer löslich sind, lassen sich auf diese Weise konzentrierte, sehr dunkel gefärbte Lösungen darstellen, welche aber bei einigem Stehen oder durch Reiben mit einem Spatel die roten Verbindungen als feinkristallinisches Pulver abscheiden. Die Sulfate, welche in Alkohol völlig unlöslich sind¹⁾, werden durch Fällung der rot-

¹⁾ Das einzige Lösungsmittel, in welchem die roten Verbindungen einigermaßen leicht löslich sind, ist wasserfreie Ameisensäure, in welcher sie mit dunkelroter Farbe löslich sind. Auch die blauen Verbindungen werden mit roter Farbe gelöst, indem Wasser bzw. Thiosemicarbazid abgegeben wird.

braunen Lösungen mit alkoholischer Schwefelsäure dargestellt. Bei größerer Konzentration erstarrt die Lösung zu einem Gel, aber durch kurze Erwärmung wird das Sulfat kristallinisch abgeschieden. Die Farbe der roten Verbindungen variiert je nach Darstellungsweise und Art der Substituenten von orangerot über ziegelrot bis mennigrot, ist aber natürlich nicht so dunkel wie die Farbe der aus wäßriger Lösung dargestellten größeren Kristalle.

Die roten Chloride und Nitrate sind in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe löslich. Auch wird die rotbraune alkoholische Lösung durch Zusatz von wenig Wasser dunkelblau. Aus den konzentrierten wäßrigen Lösungen kristallisieren blaue Kristalle, welche 3 Mol Thiosemicarbazid enthalten. Die Sulfate werden durch Befeuchten mit Wasser (die Verbindungen des 4-Allyl- und 4-Phenyl-Thiosemicarbazids bisweilen schon durch die Feuchtigkeit der Luft) blau, ohne in Lösung zu gehen. Auch in diesem Fall findet jedoch eine Disproportionierung zu NiSO_4 und Tri-Thiosemicarbazidverbindung statt. Blaue Verbindungen mit 2 Mol Thiosemicarbazid konnten von den substituierten Thiosemicarbaziden nicht dargestellt werden.

Umgekehrt können die blauen Sulfate auch in das entsprechende rote und Thiosemicarbazid gespalten werden. Aus den blauen, auf 1 Mol Ni 3 Mol Äthyl- oder Allylthiosemicarbazid enthaltenden alkoholischen Lösungen können durch Zusatz der berechneten Menge H_2SO_4 die blauen Sulfate gefällt werden. Wird ein kleiner Überschuß von H_2SO_4 verwendet, fällt dagegen im Fall des Äthylthiosemicarbazids das rote Sulfat aus, und Thiosemicarbazid bleibt in Lösung. Die mit Allylthiosemicarbazid versetzte Lösung verhält sich ebenso, die Umwandlung fordert aber einen bedeutend größeren Überschuß von H_2SO_4 .

Auch beim Erhitzen der blauen Sulfate findet wahrscheinlich eine ähnliche Disproportionierung statt. Die blauen Sulfate werden aus wäßriger Lösung wasserhaltig gefällt, sind aber nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei. Wenig über 100° wird die blaue Verbindung des Äthylthiosemicarbazids ohne weiteren Gewichtsverlust rot gefärbt, die Verbindung des Allylthiosemicarbazids dagegen erst bei längerem Erhitzen über 130° . Durch Erhitzen über diese Temperatur verlieren die Verbindungen ständig an Gewicht, indem sie nach Senföl riechen, und der Gewichtsverlust nähert sich nach und nach dem 1 Mol Thiosemicarbazid entsprechenden. Wenn nicht zu stark erhitzt, färben sich die roten Verbindungen beim Befeuchten wieder blau. Es scheint, als ob eine Spaltung in Di-Thiosemicarbazidverbindung und Thiosemicarbazid stattgefunden hat, jedoch läßt sich das Thiosemicarbazid mit

organischen Lösungsmitteln nicht extrahieren. Vielleicht ist es als „Kristallthiosemicarbazid“ gebunden.

Die Chloride und Nitrate werden durch Erhitzen destruiert. Keine der hier untersuchten Verbindungen besitzt einen Schmelzpunkt.

Die Chloride enthalten den Analysen gemäß 3 Mol Kristallwasser, wie die Verbindung des einfachen Thiosemicarbazids.

Die in 2-Stellung substituierten Thiosemicarbazide (untersucht wurde das Verhalten von 2,4-Diphenyl-, 2-Phenyl-4-Äthyl-, 2-Methyl-4-Äthyl- und 2-Methyl-4-Allyl-Thiosemicarbazid) verhalten sich ähnlich wie die nur in 4-Stellung substituierten, jedoch sind die Sulfate nicht schwer löslich, und die 2 Mol Thiosemicarbazid enthaltenden Verbindungen, welche hier rotbraun sind, sind auch in Wasser mit brauner Farbe löslich.

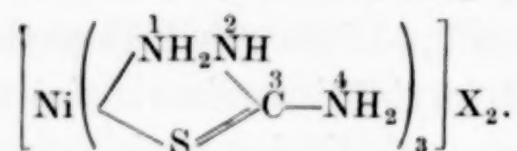
Dagegen bilden die 1-Phenyl-Thiosemicarbazide (untersucht wurde 1-Phenyl-, 1,4-Diphenyl-, und 1-Phenyl-4-Äthyl-Thiosemicarbazid) keine Komplexverbindungen mit Nickel, wohl aber mit Kupfer. Die 1-Acyl-Thiosemicarbazide (untersucht wurde Formyl- und Acetyl-Thiosemicarbazid) und Thiosemicarbazide, in welchen beide Wasserstoffatome in der 1-Stellung substituiert sind (untersucht wurde 1-Methyl-1-Phenyl-, 1-Methyl-1,4-Diphenyl-Thiosemicarbazid und verschiedene Thiosemicarbazone), bilden auch mit Kupfersalzen keine Komplexverbindungen.

In alkalischer Lösung verhalten sich alle obengenannten Thiosemicarbazide — auch diejenigen, welche keine Komplexverbindungen bilden — wie das einfache Thiosemicarbazid. Die Verbindungen sind in der Regel hell- bis dunkelbraun (nur die Verbindungen der 2-Methylthiosemicarbazide sind rot) und in Wasser praktisch unlöslich. Im Gegensatz zu der Verbindung des Thiosemicarbazids werden sie amorph gefällt und sind in organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger löslich. Ein abweichendes Verhalten zeigen nur die 2-Phenyl-Thiosemicarbazide. Eine mit einem Ni-Salz versetzte alkoholische Lösung von 2,4-Diphenylthiosemicarbazid gibt mit NH_3 oder NaOH nicht die erwartete braune Verbindung, sondern wird außerordentlich intensiv dunkel blauviolett gefärbt. Wird die filtrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert, fällt ein blauschwarzer Körper aus, welcher in Wasser nicht, in mehreren organischen Lösungsmitteln dagegen mit dunkelblauer Farbe löslich ist. Es gelang noch nicht, diese eigentümliche Nickelverbindung mit konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die S-Alkyl-Thiosemicarbazide bilden weder in saurer noch in alkalischer Lösung Metallverbindungen.

III.

Aus den Formeln, welche diesen Verbindungen zukommen, geht hervor, daß das Thiosemicarbazid im Gegensatz zu z. B. Thioharnstoff zwei Koordinationsstellen besetzt. Es ist somit wahrscheinlich, daß das Metall wie in den Thioharnstoffverbindungen am Schwefel gebunden ist und außerdem noch an dem neu hinzugekommenen Stickstoffatom. Für die blauen Nickelverbindungen ergibt sich also die Formel:

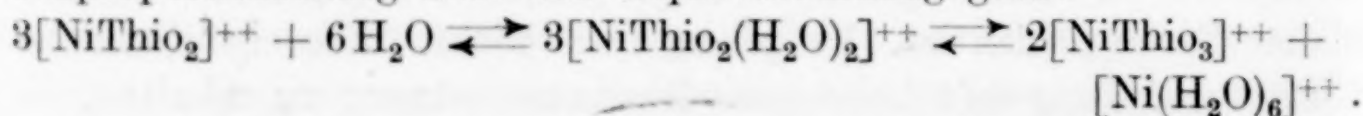


Diese Formel wird noch dadurch bestätigt, daß eben die in 1-Stellung substituierten und die S-Alkyl-Thiosemicarbazide keine Komplexverbindungen bilden.

Die in Wasser löslichen Verbindungen enthalten den Säurerest ionogen. Fraglich ist aber, ob dasselbe für die roten Nickelverbindungen gilt. Diese sind in der Regel nur mit blauer Farbe in Wasser löslich, wahrscheinlich unter Bildung von Aquo- oder Tri-Thiosemicarbazidverbindungen. Daß sie jedoch nicht etwa als Diazidoverbindungen aufzufassen sind, scheint teils daraus hervorzugehen, daß die rotbraunen Verbindungen der in 2-Stellung substituierten Thiosemicarbazide, welche in Wasser mit rotbrauner Farbe, also wahrscheinlich ohne Änderung, löslich sind, ionogene Säurereste enthalten. Ferner leiten die rotbraunen alkoholischen Lösungen der roten Verbindungen den elektrischen Strom. Durch die Elektrolyse bildet sich an der Kathode augenscheinlich zunächst das braune Thiosemicarbazid-Nickel, welches aber schnell unter Schwärzung (NiS-Bildung?) weitgehend zersetzt wird. Die Verbindungen verhalten sich also komplizierter als die blaue Dimethylglyoximverbindung $[\text{Ni}(\text{DH})_2]\text{Cl}_2$, welche durch Elektrolyse in Acetonlösung Dimethylglyoxim-Nickel an der Kathode bildet.

Den roten Verbindungen ist demnach die Formel $[\text{NiThio}_2]\text{X}_2$ zuzuschreiben.

Es wurde gezeigt, daß die aus den roten Verbindungen und Wasser gebildeten blauen Verbindungen mit einer einzigen Ausnahme 3 Mol Thiosemicarbazid enthalten. Es ist aber wohl möglich, daß diese Disproportionierung über eine Aquoverbindung geht:



Die große Ähnlichkeit in Farbe zwischen $[\text{NiThio}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ und den Verbindungen mit 3 Mol Thiosemicarbazid berechtigen wohl

zu der Annahme, daß sie auch ähnlich konstituiert sind, also daß die 2 Wassermolekeln in „erster Sphäre“ gebunden sind.

Die Di-Thiosemicarbazidverbindungen scheinen für eine Entscheidung der wichtigen Frage, ob den Nickelverbindungen mit Koordinationszahl vier ebene oder tetraedrische Konfigurationen zukommen, geeignet. Unsere diesbezüglichen Versuche sind jedoch bisher resultatlos gewesen. Obgleich wir wohlkristallisierte (+)-Bromcamphersulfonate des $[\text{NiThio}_2]^{++}$ -Ions darstellen konnten, war durch Fraktionierung derselben eine Spaltung des Kations in optisch aktive Komponenten nicht zu erreichen. Ebensowenig haben wir ein Anzeichen für das Auftreten von cis-trans-Isomerie bemerkt.

Die in alkalischer Lösung gebildeten Verbindungen fassen wir als innerkomplexe Verbindungen auf:



Dieser Auffassung entspricht ihr ganzes Verhalten: Farbe, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten, wodurch sich Lösungen bilden, welche den elektrischen Strom nicht leiten.

In Analogie mit dem dem Thiosemicarbazid-Nickel nicht unähnlichen Dicyandiamidin-Nickel könnte man auch folgende Formel in Erwägung ziehen:



Daß das Nickel an das Schwefelatom gebunden ist, geht aber mit großer Sicherheit daraus hervor, daß einzig die S-Alkylthiosemicarbazide keine diesbezügliche Verbindung bilden.

Daß das Metall an das Schwefelatom gebunden ist, wird noch durch folgende Beobachtungen bestätigt:

Wir haben von mehreren verschieden zusammengesetzten organischen Schwefel-Stickstoffverbindungen sehr ähnliche Nickelverbindungen darstellen können, aber nur wenn die Möglichkeit einer Thiol-Formulierung vorhanden war. Z. B. bildet das Mercaptotriazol eine Nickelverbindung, das isomere 2-Amino-1,3,4-Thiodiazol dagegen nicht. Das Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamid verbindet sich mit 2 Äquivalenten Nickel; das hieraus gebildete 2-Imino-5-Thio-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol verbindet sich mit 1 Äquivalent Nickel, das zugleich gebildete 2,5-Diimino-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol aber bildet keine Nickelverbindung. Das Mercapto-Benzoxazol, -Benzothiazol und

-Benzimidazol und das 2-Mercapto-4,6-Dimethylpyrimidin bilden Nickelverbindungen, die entsprechenden Oxyverbindungen dagegen nicht.

Die Verbindungen sind gelb bis dunkelbraun, und in ihrem ganzen Verhalten den Thiosemicarbazidverbindungen sehr ähnlich. Sind letztere als Innerkomplexe aufzufassen, so muß dasselbe auch von den übrigen Verbindungen gelten. Daß in diesem Fall ein Vierring entsteht, wenn das Nickel außer an Schwefel auch an Stickstoff gebunden ist, ist wohl keine ernste Einwendung gegen diese Annahme.

Experimentelles

Darstellung der Verbindungen aus wäßriger Lösung

Zur Darstellung der Sulfate wurde eine etwa 0,1 m-Metallsalzlösung mit der äquivalenten Menge einer 0,1 m heißen Lösung des Thiosemicarbazids versetzt. Zur Darstellung der leichtlöslichen Chloride und Nitrate wurde die berechnete Menge des Thiosemicarbazids direkt in einer heißen, etwa 1 m-Lösung des Metallsalzes gelöst. Die Lösungen wurden 0,01—0,1 n in bezug auf die betreffende Säure gemacht. Durch Abkühlen kristallisieren die Verbindungen. Hat man auf 1 Mol Nickelsalz nur 2 Mol des Thiosemicarbazids zugesetzt, so werden durch freiwilliges Verdampfen an der Luft die erst ausgeschiedenen blauen Verbindungen in der Regel mit einer größeren Menge der Kristalle der roten Verbindungen vermengt.

Darstellung

der roten Verbindungen aus alkoholischer Lösung

Eine heiße, etwa 0,1 m-alkoholische Lösung von NiCl_2 , aq oder $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, aq wurde mit der äquivalenten Menge (2 Mol) einer etwa 0,2 m-alkoholischen Lösung des Thiosemicarbazids versetzt. Beim Stehen, wenn nötig über Nacht, kristallisieren die Chloride und Nitrate. Zur Darstellung der Sulfate wurden obengenannte Lösungen, bevor sie zu kristallisieren beginnen, mit einem Überschuß alkoholischer H_2SO_4 versetzt. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Darstellung

der braunen Verbindungen aus alkalischer Lösung

In einer verdünnten wäßrigen oder, wenn nötig, alkoholischen Lösung der schwefelhaltigen Verbindung wurde etwas weniger als die berechnete Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gelöst und die Lösung dann tropfenweise mit einer schwachen NH_3 -Lösung versetzt, bis sie schwach

ammoniakalisch war. Ist die gebildete Verbindung erheblich in Alkohol löslich, so wird nach und nach mit etwas Wasser verdünnt. Die Mehrzahl der Verbindungen ist auch in organischen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß sie sich nicht umkristallisieren lassen. Sie wurden dann mit heißem Alkohol gründlich ausgewaschen, um anhaftende Spuren der organischen Verbindungen zu entfernen.

**Versuche zur Spaltung der Nickel-Thiosemicarbazidverbindungen
in optisch aktive Komponenten**

Das (+)-Bromcamphersulfonat kristallisiert als hellrote filzige Kristalle, wenn man zu einer (wäßrigen oder alkoholischen) Lösung von $[\text{NiThio}_2](\text{NO}_3)_2$ (+)-bromcamphersulfonsaures Ammonium gibt. Es ist im Gegensatz zu den anderen roten Verbindungen wasserhaltig. Das Wasser wird beim Erhitzen auf 220° unter Gelbfärbung abgegeben. Wenn nicht zu stark oder zu lange erhitzt wird, so wird es beim Befechten wieder rot. Es ist jedoch nicht möglich, die Verbindung ohne Destruktion völlig zu entwässern; die Ni- und N-Bestimmungen stimmen am besten zu einer Verbindung mit 1 Mol Kristallwasser.

Es wurde zuerst aus wäßriger Lösung mit $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ der äquivalenten Menge Ammonium-bromcamphersulfonat gefällt und die ausgeschiedenen Kristalle in mehreren Fraktionen aufgesammelt. Das Bromcamphersulfonat wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst. Wegen der Schwerlöslichkeit konnte die Drehung nur von etwa 0,1%igen Lösungen bestimmt werden. Eine wesentlich größere Konzentration verbietet sich übrigens wegen der Eigenfarbe der Lösung (gelb). Diese Lösungen zeigen im 2 dm-Rohr eine Drehung $\alpha_D = 0,12$ — $0,13^\circ$. Bei Untersuchung der verschiedenen Fraktionen konnte ein Unterschied in ihrer spezifischen Drehung nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Aus den alkoholischen Lösungen wurde dann das Nickel-Komplex mit H_2SO_4 quantitativ gefällt und die Drehung der Filtrate bestimmt. Es konnte gar keine Änderung der Drehung beobachtet werden. Die Fällung wurde bei verschiedenen Temperaturen und in alkoholischer Lösung mit verschieden substituierten Thiosemicarbaziden wiederholt. Weder durch Untersuchung der zuerst ausgefallten Kristalle, noch der durch Ausfällung des größten Teils des Nickel-Komplexes mit (+)-bromcamphersulfonsaurem Ammonium zurückbleibenden Mutterlauge konnte auf diese Weise eine optische Aktivität des Kations festgestellt werden.

Analytisches

Die Verbindungen wurden durch Erhitzen mit ein wenig Königswasser zersetzt (durch Destruktion der Nickelverbindungen durch Glühen konnte wiederholt ein Verlust konstatiert werden). Es wurde dann mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu destruieren, oder zu den elektrolytischen Bestimmungen mit Schwefelsäure abgeraucht. Nickel wurde als Dimethylglyoxim-Nickel bestimmt, Kobalt und Kupfer durch Elektrolyse. Durch Eindampfung mit Königswasser wird der Schwefel des einfachen Thiosemicarbazids (aber nicht derjenige der substituierten Thiosemicarbazide) quantitativ in Schwefelsäure übergeführt, so daß man auf diese Weise den Schwefel einfach bestimmen kann.

Die Verbindungen wurden für die Analyse in der Regel bis zu konstantem Gewicht bei 100—110° getrocknet.

A. Verbindungen des Thiosemicarbazids

		% Ni (Co, Cu)	% N	% S	% SO ₄	% H ₂ O
[NiThio ₂]SO ₄	{ ber. gef.	17,41 17,28	24,94 24,79	28,55 28,55	28,51 28,03	
[NiThio ₂]Cl ₂	{ ber. gef.	18,82 18,64		20,57 20,37		
[NiThio ₃]Cl ₂ , 3H ₂ O	{ ber. gef.	12,84 12,67		21,05 21,32		11,83 11,66
[NiThio ₂](NO ₃) ₂	{ ber. gef.	16,08 15,91	30,71 31,00			
[Ni ^{Thio₂} _{(H₂O)₂](NO₃)₂}	{ ber. gef.	14,63 14,45	27,95 28,23	16,00 15,88		8,98 8,99
[NiThio ₂](C ₁₀ H ₁₄ O ^{Br} _{SO₃}) ₂ , H ₂ O	{ ber. gef.	6,67 6,67	9,56 9,64			
Ni(CSN ₃ H ₄) ₂	{ ber. gef.	24,56 24,62	35,18 35,38	26,84 26,55		
[CoThio ₂]SO ₄	{ ber. gef.	17,48 17,46	24,92 25,17			
[CoThio ₃] ₂ (SO ₄) ₃	{ ber. gef.	12,37 12,34	26,46 26,70		30 24 30,23	
[CuThio ₂]SO ₄	{ ber. gef.	18,59 18,59	24,58 24,83		28,10 27,97	
[CuThio ₂]Cl ₂	{ ber. gef.	20,07 19,87				
[CuThio ₂](NO ₃) ₂	{ ber. gef.	17,19 16,95				
Cu(CSN ₃ H ₄)	{ ber. gef.	41,35 41,67				

B. Verbindungen der Thiosemicarbazide u. a.

1. Blaue Verbindungen aus wäßriger Lösung:

	% Ni		% N	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHCH}_3 \end{array} \right)_3 \right] (\text{NO}_3)_2$	11,77	11,57		
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_3 \right] (\text{NO}_3)_2$	10,86	10,75		
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_3 \right] \text{SO}_4$	11,46	11,16	24,60	24,47
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_3 \right] \text{SO}_4$	10,70	10,30	23,00	22,74
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_3 \right] \text{Cl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$	10,17	10,24		
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_3 \right] \text{Cl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$	8,56	8,54		

2. Rote Verbindungen aus wäßriger Lösung:

	% Ni			% Ni	
	ber.	gef.		ber.	gef.
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHCH}_3 \end{array} \right)_2 \right] \text{SO}_4$. .	16,07	15,95	$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] (\text{NO}_3)_2$.	13,94	13,87
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHCH}_3 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$. . .	17,26	17,14	$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NCH}_3\text{NH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] (\text{NO}_3)_2$	12,40	12,44

3. Rote Verbindungen aus alkoholischer Lösung:

	% Ni			% Ni	
	ber.	gef.		ber.	gef.
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] \text{SO}_4$. .	14,93	15,11	$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$. .	14,97	14,82
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$. . .	15,95	15,85	$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] \text{SO}_4$. .	12,00	11,99
$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] \text{SO}_4$. .	14,07	14,14	$\left[\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \\ \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] (\text{NO}_3)_2$	8,77	8,49

4. Verbindungen aus ammoniakalischer Lösung:

	% Ni		Farbe
	ber.	gef.	
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCH}_3 \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	21,98	21,90	hellbraun
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	18,39	18,29	hellbraun
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NCH}_3\text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC}_3\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	16,91	16,63	rot
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	14,13	14,21	dunkelbraun
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S} \quad \text{C} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array} \right) \dots \dots \dots$	28,36	28,02	dunkelbraun
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{SC} \quad \text{C} \text{---} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	18,16	18,47	grünlichgelb
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SC} \quad \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	16,36	16,61	braungrau
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SC} \quad \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	15,02	14,84	braun
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SC} \quad \text{N} \end{array} \right)_2 \dots \dots \dots$	17,41	17,41	gelb

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Thiosemicarbazide mit mehreren Metallen Komplexverbindungen bilden, in welchen sie zwei Koordinationsstellen besetzen. Es wurden namentlich die Nickelverbindungen untersucht. Diese sind entweder blaue Verbindungen vom Typus $[\text{NiThio}_3]\text{X}_2$ oder rote Verbindungen vom Typus $[\text{NiThio}_2]\text{X}_2$. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß in diesen das Nickelatom an das

Schwefelatom und an das mit 1 numerierte Stickstoffatom gebunden ist. Aus alkalischer Lösung wurden Verbindungen erhalten, in welchen ein Wasserstoffatom des Thiosemicarbazids durch ein Äquivalent Nickel ersetzt ist. Es wurde gezeigt, daß das Nickelatom in diesen Verbindungen jedenfalls an das Schwefelatom gebunden ist, wahrscheinlich auch an ein Stickstoffatom, so daß sie als innerkomplexe Verbindungen aufzufassen sind.

Herrn Professor Dr. phil. J. A. CHRISTIANSEN und Herrn Professor Dr. phil. E. BIILMANN danken wir für ihr Interesse an unserer Arbeit.

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium A der Technischen Hochschule und Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1934.

Aktive Oxyde. LXXVIII¹⁾.**Über die aktiven Zustände, welche bei dem Übergang eines Gemisches von Erdalkalicarbonat und Eisenoxyd in den Spinell durchschritten werden**

Nach Versuchen von HERBERT KITTEL,
mitgeteilt von GUSTAV F. HÜTTIG

Mit 4 Figuren im Text

Wenn man das stöchiometrische Gemisch des Oxydes eines zweiwertigen Metalles und des Oxydes eines dreiwertigen Metalles auf höhere Temperaturen bringt, so wird sich in vielen Fällen, entsprechend dem Reaktionsverlauf $\text{MeO} + \text{R}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{MeR}_2\text{O}_4$ eine kristallisierte Verbindung vom Spinelltypus bilden. Bei den bisher von uns untersuchten Oxydgemischen²⁾ wurde stets beobachtet, daß vor der Entstehung der kristallisierten Additionsverbindung sehr aktive Zwischenformen gebildet werden. Die Eigenschaften dieser Zwischenformen — wie z. B. das magnetische, katalytische und optische Verhalten — lassen sich keinesfalls durch eine Überlagerung der Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der kristallisierten Endstoffe erklären; das Reaktionsgemisch oder Teile desselben liegen hier in spezifisch gekennzeichneten Zustandsformen vor. Werden die bei höheren Temperaturen entstandenen Zwischenformen z. B. auf Zimmertemperatur abgekühlt („eingefroren“), so verändern sie sich bei diesen tieferen Temperaturen mit der Zeit praktisch nicht mehr und sind der Untersuchung bequem zugänglich.

Im Nachfolgenden berichten wir über unsere Ergebnisse an den Systemen $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Im Gegensatz zu unseren früheren Untersuchungen sind wir hier nicht von dem Oxyd des zweiwertigen Metalles ausgegangen, sondern von dessen Carbonat.

¹⁾ 77. Mitteilung: B. STEINER u. G. F. HÜTTIG, Koll.-Ztschr., derzeit im Druck. — 73. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 193.

²⁾ Unsere diesbezüglichen Arbeiten sind am Ende der vorliegenden Mitteilung zusammengestellt.

Der Gesamtverlauf der Reaktion ist somit durch die Gleichung $\text{MeCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MeFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$ gegeben. Es war somit hier möglich, den Verlauf der Reaktion auch an dem Fortschreiten der Kohlendioxydabgabe zu verfolgen.

Zur Herstellung der Mischungen wurde verwendet Calciumcarbonat von Kahlbaum D.A.B. 5 mit der magnetischen Massenssuszeptibilität $= \chi = -2,9 \cdot 10^{-6}$ und dem Schüttgewicht $= \rho = 0,999$, ferner Strontiumcarbonat praecipitatum von Merck mit $\chi = -2,72 \cdot 10^{-6}$ und $\rho = 1,041$ und Bariumcarbonat „gefällt reinst“ von Kahlbaum mit $\chi = -1,90 \cdot 10^{-6}$ und $\rho = 1,534$. Das bei diesen Versuchen verwendete Eisenoxyd war das gleiche wie es schon früher (Darstellung und Eigenschaften siehe in der 59., 64. und 73. Mitteilung) von uns verwendet wurde. Es ist hier $\chi = 29,57 \cdot 10^{-6}$ und $\rho = 2,554$. Durch Vermischen molarer Mengen (1 : 1) des Eisenoxys und eines Erdalkalicarbonates und nachheriges halbstündiges gemeinsames Reiben in der Achatreibschale und zwölfstündiges Schütteln in der Schüttelmaschine wurden die Ausgangsgemische hergestellt. Hierauf wurde das Gemisch der Reihe nach auf die in den Fig. 1—3 gekennzeichneten Temperaturen, jedesmal in der Dauer von 6 Stunden erhitzt und nach jedesmaligem Abkühlen der Untersuchung zugeführt. Die Untersuchungsmethoden waren die gleichen, wie sie schon vorher (vgl. Anhang) beschrieben wurden.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1, 2 und 3 graphisch wiedergegeben. Auf der Abszissenachse ist die jeweils höchste Temperatur abzulesen, bis zu welcher der untersuchte Körper vorerhitzt wurde. Das Fortschreiten auf der Abszissenachse von links nach rechts gibt

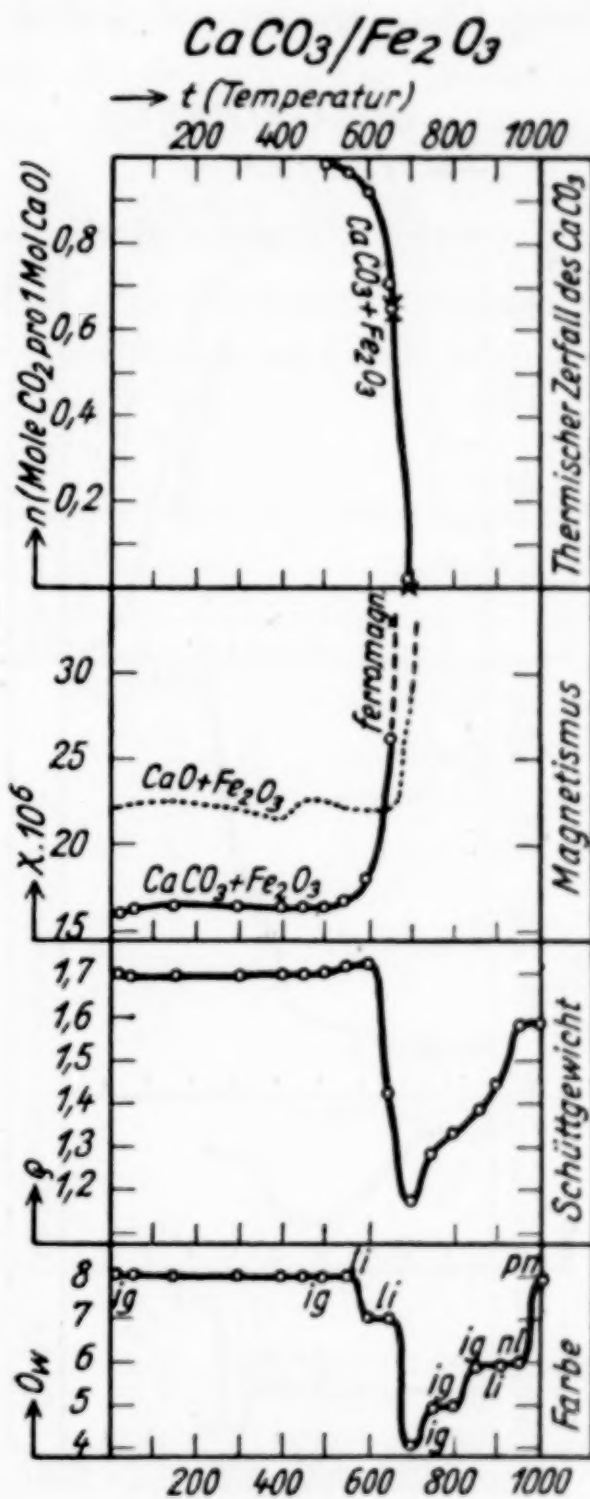


Fig. 1

also auch die chronologische Reihenfolge der von dem Präparat durchschrittenen Zustände an. In den obersten Feldern ist auf der Ordinatenachse der Wert n aufgetragen, das ist die Anzahl Mole CO_2 , welche auf 1 Mol Erdalkalioxyd in dem Bodenkörper

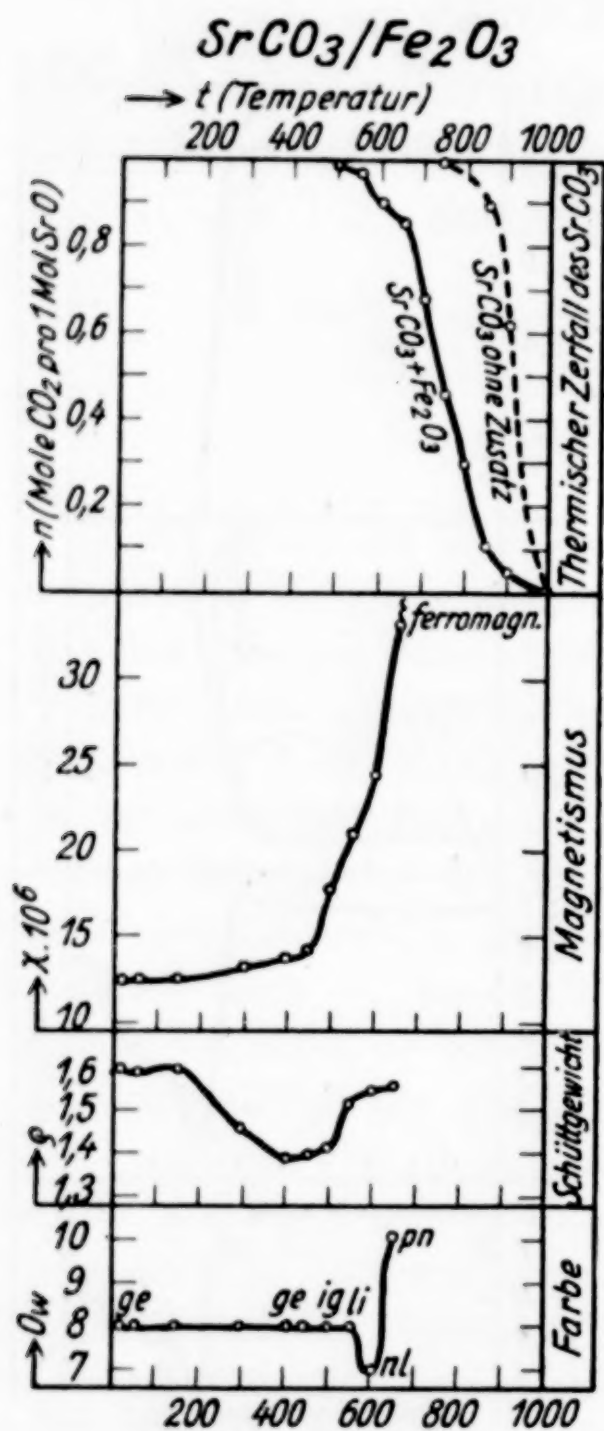


Fig. 2

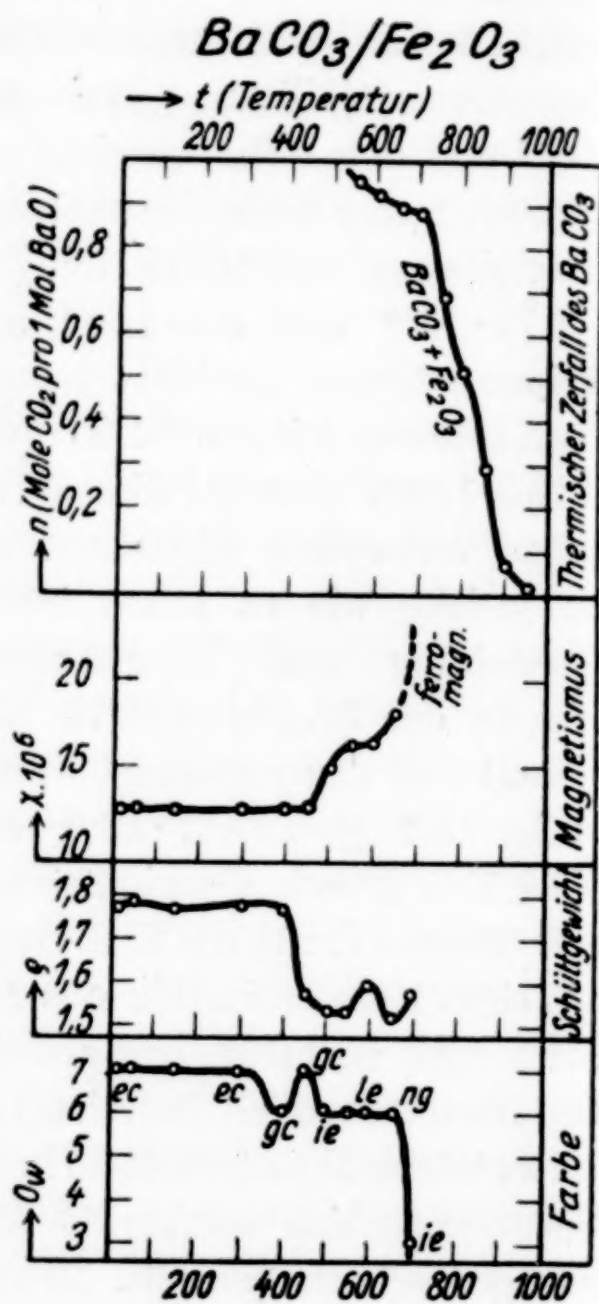


Fig. 3

noch enthalten sind. Der Verlauf der Kohlendioxydabgabe ist auch jedesmal an dem Erdalkalicarbonat ohne Eisenoxydzusatz durchgeführt worden. Für das Strontiumcarbonat ist das Ergebnis der letzteren Versuchsreihe gestrichelt eingezeichnet (Fig. 2, oberstes Feld). Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Calciumcarbonats wurde mit und ohne Eisenoxydzusatz praktisch gleich groß gemessen, so daß sich das Einzeichnen einer gesonderten Kurve erübrigt. Das Bariumcarbonat zeigte ohne Eisenoxydzusatz nahezu überhaupt

keine CO_2 -Abgabe. Bei dem Erhitzen auf 1000° wurde nach 6 Stunden 0,0001, nach 18 Stunden 0,0004 und nach 42 Stunden 0,0007 Mole CO_2 pro 1 Mol BaO abgegeben. In allen Fällen haben wir uns überzeugt, daß bei unseren Versuchen irgendwelche Peroxydbildungen nicht mit im Spiele waren. In den darunter liegenden Feldern ist auf der Ordinatenachse die magnetische Massensuspensibilität $\cdot 10^6 = \chi \cdot 10^6$ aufgetragen. Bevor der Bodenkörper den ihm als fertigen, kristallisierten Erdalkaliferit zukommenden ferromagnetischen Charakter annimmt, zeigt sein Paramagnetismus ein starkes Ansteigen. Der Verlauf dieser Kurventeile ist durch folgende Zahlen gekennzeichnet:

 $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

t	$\chi \cdot 10^6$ bei			Mittelwert	Farbe
	0,5 A	1,0 A	1,5 A		
Zimmer-temp.	16,20	16,29	16,40	16,29	rotstichiges Violett (ab 50°)
500°	16,82	16,53	16,56	16,63	rotstichiges Dunkelviolet
550	16,80	16,80	16,80	16,80	
600	18,00	18,22	18,44	18,22	Braunviolett
650	26,39	26,30	26,20	26,29	
700	71,00	65,22	58,00	ferromagnetisch	Dunkles Grau
750	123,08	106,38	197,21		
800	133,22	120,46	15,20		
850	114,01	106,00	—		
900	116,61	108,00	—		
950	116,36	110,28	—	ferromagnetisch	Graubraun
1000	151,0	138,0	—		rotstich. Schwarz

 $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Zimmer-temp.	12,60	12,64	12,66	12,64	Violett
300°	13,00	13,44	13,44	13,29	
400	13,50	13,80	13,90	13,80	Violett mit anwachs. Rotstich
450	14,22	14,28	14,40	14,30	
500	17,50	17,80	17,86	17,72	schmutz. Dunkelrot
550	21,00	21,22	21,00	21,07	
600	24,50	24,58	24,62	24,56	rotstichiges Schwarz
650	33,00	33,40	33,42	33,37	
700	—	—	—	ferromagn.	Schwarz
750	—	—	—		

 $\text{BaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Zimmer-temp.	12,46	12,40	12,42	12,44	Violett
400°	12,56	12,60	12,59	12,58	Violett ab 300°
450	12,66	12,66	12,62	12,64	
500	14,89	14,93	14,91	14,91	wachsende Verdunkelung u. Rotstich
550	16,28	16,32	16,30	16,30	
600	16,39	16,39	16,39	16,39	rotstich. Schwarz
650	18,30	18,36	18,38	18,34	
700	550,2	520,0	503,0	ferromagn.	schmutz. Graugelb
750	—	—	—		
800	—	—	—		Schwarz

In der Fig. 1 sind für Vergleichszwecke überdies die schon früher (73. Mitteilung) im Verlaufe des Erhitzens eines Calcium-Eisenoxyd-Gemisches gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten eingezeichnet. — In den dritten Feldern (von oben) sind auf der Ordinatennachse die Schüttgewichte $= \varrho =$ Gewicht von 1 cm^3 der geschütteten Substanz eingezeichnet. In den untersten Feldern ist schließlich als *Ow* die Lage der Farbe im vierundzwanzigteiligen OSTWALD'schen Farbatlaß angegeben und die den Grauehalt kennzeichnenden Buchstaben in der Figur eingetragen.

Wir weisen auf die folgenden Merkmale hin:

Unter dem Einfluß des zugemischten Eisenoxyds wird die hier zur Beobachtung gelangende Zersetzungstemperatur des BaCO_3 sehr stark, diejenige des SrCO_3 etwas weniger stark und diejenige des CaCO_3 kaum merklich erniedrigt. Zumindest in den beiden ersten Fällen muß also angenommen werden, daß sich innerhalb des Gemisches die Zersetzung des Carbonates unter dem unmittelbaren Einfluß des von dem Eisenoxyd verursachten Kraftfeldes vollzieht.

Der Vergleich der beiden Kurven der Fig. 1 (Feld „Magnetismus“) zeigt, daß der zur Spinellbildung führende Reaktionsverlauf rascher vor sich geht, wenn das Calciumoxyd durch thermischen Zerfall des Calciumcarbonats in dem Reaktionsgemisch erst entsteht, als wenn man zur Mischung fertiges Calciumoxyd verwendet. Das Prinzip von der größeren Reaktivität eines Stoffes im Entstehungszustand ist auch hier anwendbar.

Der fertige (kristallisierte) Spinell ist ferromagnetisch. Man darf daher keinesfalls auch nur eine geringfügige Umwandlung in den kristallisierten Spinell annehmen, ins solange nicht ein ferromagnetischer Charakter des Reaktionsgemisches beobachtet wird. Bei denjenigen Systemen, bei welchen der Reaktionsverlauf auch durch röntgenspektroskopische Beobachtungen verfolgt wurde (z. B. $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) ist eine solche Feststellung auch von dieser Seite bestätigt worden. Das starke Ansteigen des paramagnetischen Charakters, wie es dem Auftreten des Ferromagnetismus vorangeht, muß also auf eine (von dem kristallisierten Spinell verschiedene) Vorstufe des Reaktionszieles zurückgeführt werden. Bei dem System $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ wurde der Ferromagnetismus erstmalig beobachtet, als noch etwa 70%, bei dem System $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ als noch etwa 85%, bei dem System $\text{BaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ als noch etwa 90% des Carbonates (Vergleich der Felder „thermischer Zerfall“ und „Magnetismus“ in den Fig. 1—3) unzersetzt und somit wohl auch un-

verändert vorlagen. Demnach ist in dem Teil des Reaktionsverlaufes, in welchem die stark paramagnetischen (und erfahrungsgemäß damit verknüpft auch die stark katalytisch aktiven) Vorstufen beobachtet werden, der weitaus größte Teil des ursprünglichen Reaktionsgemisches noch unverändert vorhanden. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Theorie von W. JANDER¹⁾, derzufolge solche Vorstufen aus verhältnismäßig dünnen amorphen Reaktionshäuten bestehen, welche die Ausgangsstoffe umhüllen, ohne daß der Kern durch irgendwelche Veränderungen auch schon in Mitleidenschaft gezogen worden wäre.

Trägt man für die Teile des Reaktionsverlaufes, welche noch keinem ferromagnetischen Bodenkörper entsprechen, auf der Ab-

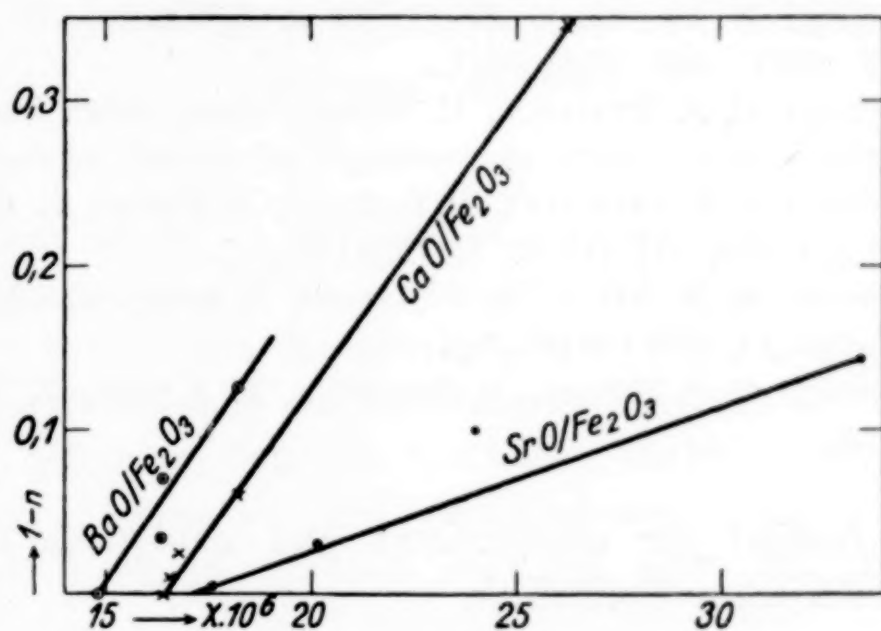


Fig. 4

zissenachse die magnetische Suszeptibilität ($=\chi$) und auf der Ordinatenachse die bis dahin thermisch zersetzte Carbonatmenge ($=1-n$) auf, so ergibt sich (vgl. Fig. 4) für alle hier untersuchten Systeme eine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen. Man kann daraus mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß jedes durch thermische Zersetzung des Carbonates entstandene Oxyd auch sofort in die vorhin gekennzeichnete „Vorstufe“ (JANDER'sche amorphe oder pseudomorphe Reaktionshaut) zum Spinell übergeht. Insoweit sich eine solche amorphe Reaktionshaut als ein einheitlicher Stoff betrachten läßt, lassen sich auf dieser Grundlage aus der bekannten gebildeten Menge und den dadurch verursachten Veränderungen in den Eigenschaften Rückschlüsse auf die zahlenmäßigen

¹⁾ W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 56; W. JANDER, Z. angew. Chemie 47 (1934), 235.

Eigenschaften der von den übrigen Begleitstoffen isolierten amorphen Reaktionshaut ziehen. So ergeben sich auf Grund der hier mitgeteilten Daten die magnetischen Suszeptibilitäten für diese amorphe Reaktionshaut bei $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ das $\chi = 29 \cdot 10^{-6}$, bei $\text{SrO/Fe}_2\text{O}_3$ das $\chi = 147 \cdot 10^{-6}$ und bei $\text{BaO/Fe}_2\text{O}_3$ das $\chi = 58 \cdot 10^{-6}$.

Anhang

In unserer Abhandlungsreihe „Aktive Oxyde“ befassen sich die folgenden Mitteilungen mit den aktiven Vorstufen bei der Spinellbildung.

50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442 ($\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$).; G. F. HÜTTIG, H. KITTEL u. H. RADLER, Naturwiss. **20** (1932), 639.

59. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 26 ($\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$).

64. Mitteilung: H. KITTEL, G. F. HÜTTIG u. Z. HERRMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 209 ($\text{MgO/Fe}_2\text{O}_3$).

69. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Gazz. chim. Ital. **63** (1933), 833 ($\text{BeO/Fe}_2\text{O}_3$).

72. Mitteilung: E. ROSENKRANZ, B. STEINER, H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 22 ($\text{MgO/Fe}_2\text{O}_3$).

73. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 193 ($\text{MgO/Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$).

75. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem.; derzeit im Druck.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1934.

Über amphotere Oxyhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen

XXV. Mitteilung ¹⁾

Über die Bedeutung der verschiedenen Formen der Phosphor- und Arsensäure, der Tellur- und Kieselsäure für die Frage nach den Strukturprinzipien der Heteropolyverbindungen

VON GERHART JANDER UND KARL FRIEDRICH JAHR

Mit einer Figur im Text

1. Die verschiedenen Formen der Phosphor- und Arsensäure, der Tellur- und Kieselsäure

Kürzlich haben C. STÜBER, A. BRAIDA und H. J. BANTHIEN²⁾ einige Untersuchungen an Lösungen der Phosphor-, Arsen- und Tellursäure sowie ihrer Alkalisalze durchgeführt. Sie haben hauptsächlich durch Messung der Lichtabsorption, also durch Feststellung der Farbe, gefunden, daß jede von diesen einfach molekularen, sauerstoffhaltigen Säuren in zwei verschiedenen Formen auftritt. Die mitgeteilten Befunde scheinen uns nun auch mit der häufig gestellten Frage nach den Konstitutionsprinzipien bedeutungsvoll, welche die als Heteropolysäuren bezeichnete Klasse höher molekularer Verbindungen beherrschen. Neben anderen, mittelstarken bis schwachen anorganischen Säuren sind nämlich hauptsächlich die drei obengenannten Säuren, denen ferner noch die Kieselsäure zuzurechnen ist, am Aufbau und an der Bildung dieser so merkwürdigen Art von Komplexverbindungen beteiligt. Hierauf soll durch die folgenden Darlegungen hingewiesen werden.

In wäßrigen Lösungen, welche die erwähnten drei freien Säuren in hoher Eigenkonzentration enthalten, oder auch in geringer konzentrierten Lösungen, die dann aber gleichzeitig genügende Mengen einer anderen, stärkeren Mineralsäure (z. B. Perchlorsäure) enthalten

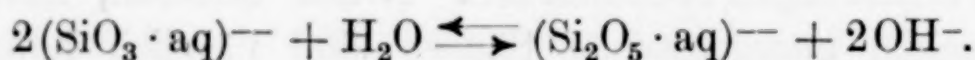
¹⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter: Z. anorg. u. allg. Chem. 215 (1933), 312; 217 (1934), 65 (21. und 22. Mitteilung); Z. phys. Chem. (A) 168 (1934), 283 (23. Mitteilung); Chemiker-Zeitung 58 (1934), 247 (24. Mitteilung).

²⁾ C. STÜBER, A. BRAIDA u. H. J. BANTHIEN, Z. phys. Chem.; die Abhandlung erscheint demnächst.

müssen, liegt überwiegend die eine Form vor. Ihre Hydroxylgruppen sind offenbar nicht stark polar, ihre Wasserstoffatome dissoziieren weniger leicht ab. Die Hydroxylgruppen haben vielmehr die Beschaffenheit derer, welche zu „Verolungsreaktionen“¹⁾, zu Kondensationsreaktionen oder zu Veresterungsreaktionen neigen. Von A. HANTZSCH²⁾ sind die Säuren in dieser Form „Pseudosäuren“ genannt worden im Gegensatz zur „Aciform“, zur Form der „wahren Säure“, von der sich die Salze ableiten.

Im alkalischen Gebiet dagegen oder auch in wäßrigen Lösungen, welche die freien Säuren in geringerer Eigenkonzentration enthalten, liegt vorwiegend die zweite einfach molekulare Form der genannten Säuren vor. Von ihr leiten sich die bekannten Alkaliorthophosphate, Alkaliorthoarsenate, Alkaliorthotellurate ab. Die Farbe solcher Lösungen — im weiteren Sinne des Wortes — ist deutlich dunkler. Der Beginn der Lichtabsorption ist allgemein nicht unerheblich in das Gebiet des langwelligeren Ultraviolett vorgerückt. Die Hydroxylgruppen dieser zweiten Form sind stärker polar, ihre Wasserstoffatome bzw. Metallatome dissoziieren leicht ab. Zwischen den beiden Formen der Säuren besteht ein von der Eigenkonzentration und von der Wasserstoffionenkonzentration abhängender Gleichgewichtszustand.

Ganz ähnliche Feststellungen sind auch bezüglich der Kieselsäure³⁾ bereits vor einiger Zeit gemacht worden. In alkalischen, wäßrigen Lösungen von Alkalisilikaten sind einerseits je nach der $[H^+]$ der Lösung die Anionen einer Mono- und einer Dikieselsäure stabil, die miteinander im Gleichgewicht stehen:



Die Monokieselsäure ist unterhalb der $[H^+]$ einer etwa 1 n. Lauge, die Dikieselsäure im Bereich der $[H^+]$ zwischen $10^{-13,5}$ und 10^{-11} überwiegend beständig. Von dieser Monokieselsäure leiten sich die bekannten, kristallisierenden Alkalimonosilikate, z. B. das Natriumsalz $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ab. Andererseits aber ist gefunden worden, daß

¹⁾ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, IV. Aufl. S. 286 u. 292 (Braunschweig 1920); ferner z. B. auch H. REMY, Lehrbuch der anorg. Chemie, Bd. II, S. 61 (Leipzig 1932).

²⁾ A. HANTZSCH, K. SCHÄFER u. Mitarbeiter, Z. anorg. Chem. **97** (1916), 285; Z. Elektrochem. **21** (1915), 181; Ber. **58** (1925), 941; **61** (1928), 1328; Z. phys. Chem. **93** (1919), 312; **134** (1928), 406; Z. phys. Chem. (A) **149** (1930), 161. Vgl. auch H. v. HALBAN, Z. phys. Chem. **132** (1928), 401 u. 433.

³⁾ G. JANDER u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 361.

auch im stärker sauren Gebiet der $[H^+]$ von etwa 10^{-6} bis 10^{-3} wenigstens über eine gewisse Zeit — das hängt ganz von den Versuchsbedingungen ab — noch eine weitere „Kieselsäure“¹⁾ gelöst

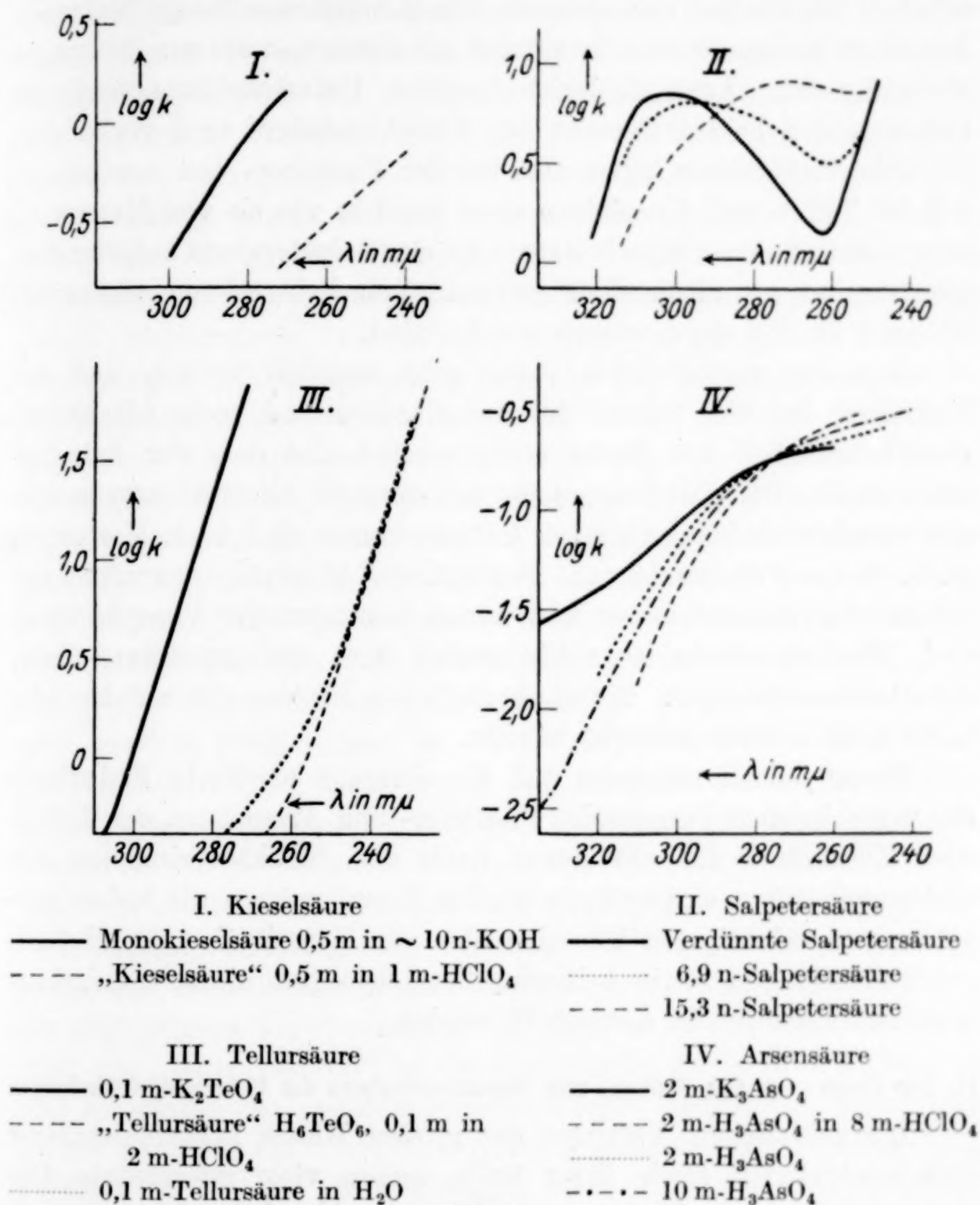


Fig. 1

sein kann, welche ebenfalls einfach molekular, aber wesensverschieden ist von derjenigen Kieselsäure, welche die Alkalimonosilikate bildet.

¹⁾ F. MYLIUS u. E. GROSCHUFF, Ber. **39** (1906), 116; R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl., 2. Teil, S. 64ff. (Leipzig 1927); R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. Mitarbeiter, Ber. **58** (1925), 2462; **61** (1928), 2280; **62** (1929), 2037; **64** (1931), 1709; G. JANDER u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 361.

Das geht vor allem daraus hervor, daß die Farbe der in saurer Lösung vorliegenden Monokieselsäure wieder heller, ihr Lichtabsorptionsvermögen also viel weiter ins kurzwellige Ultraviolett verschoben ist, als das der anderen, den Alkalimonosilikaten zugrunde liegenden Form, die nur in stärker alkalischen, wäßrigen Lösungen beständig ist. Auch zahlreiche andere Unterscheidungsmerkmale zwischen den beiden Formen der Monokieselsäure sind vorhanden.

Die Verhältnisse liegen also bei der Phosphor- und Arsensäure, bei der Tellur- und Kieselsäure ganz ähnlich, wie sie von HANTZSCH, SCHÄFER und ihren Mitarbeitern¹⁾ bei der Salpetersäure aufgefunden, geklärt und als allgemeiner geltend auch bei anderen sauerstoffhaltigen Säuren angenommen worden sind.

Aus der vorstehenden Figur geht deutlich hervor, daß das Verhalten der vier Säuren im mehr sauren und mehr alkalischen Gebiet bezüglich der Farbe völlig sýmbat und dem der Salpetersäure analog ist. Die Kurven für das optische Absorptionsvermögen der verschieden konzentrierten Salpetersäuren sind nach Messungen H. v. HALBAN's²⁾ gezeichnet. Das optische Absorptionsvermögen der verschieden konzentrierten und sauren Lösungen der Phosphorsäure und Alkaliphosphate ist völlig analog dem der Arsensäure- bzw. Alkaliarsenatlösungen. Die diesbezüglichen Kurven sollen daher hier nicht noch einmal gebracht werden.

Bevor jedoch nunmehr auf die eingangs erwähnte Bedeutung der verschiedenen Formen der Phosphor- und Arsensäure, der Tellur- und Kieselsäure für die Frage nach den Strukturprinzipien der Heteropolysäuren eingegangen werden kann, müssen die bisher vorgetragenen, wichtigeren Theorien über die Konstitution der Heteropolyverbindungen sowie kritische Betrachtungen hierzu wenigstens kurz zusammengefaßt dargestellt werden.

II. Zur Frage nach den Aufbau- und Strukturprinzipien der Heteropolyverbindungen

Die zahlreichen Vertreter der großen Klasse höhermolekularer Heteropolysäuren sowie ihrer Salze weisen viele interessante Gemeinsamkeiten auf. Sie können sich bilden, wenn in wäßriger Lösung die hydrolysierenden Salze verschiedenartiger, schwächerer, sauerstoffhaltiger Säuren gleichzeitig vorhanden sind und wenn diese Lösungen stärker angesäuert werden. Im alkalischen Gebiet sind die Verbindungen von der Art 1-Tellur-6-Wolframsäure, der 1-Phos-

¹⁾ A. HANTZSCH, K. SCHÄFER u. Mitarbeiter, l. c.

²⁾ H. v. HALBAN, l. c.

phor-12-Molybdänsäure, der 1-Kiesel-12-Wolframsäure, der x-Phosphor-y-Vanadinsäuren u. a. m. nicht beständig, sondern werden aufgespalten. Bemerkenswert ist die hohe Basizität, charakteristisch das ausgezeichnete Kristallisationsvermögen zahlreicher Vertreter dieser Klasse. Eigentümlich ist das analytisch zu ermittelnde Zahlenverhältnis zwischen den am Aufbau beteiligten Einzelsäuren. Bei den typischen, Wolfram oder Molybdän enthaltenden Heteropolysäuren sind vorzugsweise 6 oder 12 einfache Wolfram- oder Molybdänsäuren mit je einem Mol der anderen Komponente, der „Stammsäure“ von der Art der Phosphor- oder Arsensäure, der Tellur- oder Kieselsäure zu einer gemeinsamen Verbindung höherer Ordnung vereinigt. MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM¹⁾ erklären nun diese Bevorzugung der Verhältniszahlen 1 : 6 oder 1 : 12 in Anlehnung an die WERNER'sche Koordinationslehre in der Weise, daß sich die Heteropolysäuren von meistens hypothetischen, aus den bekannten Typen durch Hydratisierung erhaltenen „Stammsäuren“, z. B. H_7PO_6 oder H_8SiO_6 , ableiten und ihre 6 um das zugehörige Zentralatom symmetrisch im Raum verteilten Sauerstoffatome entweder durch den Rest der Monomolybdän- bzw. Monowolframsäure oder aber durch den Rest der Dimolybdän- bzw. Diwolframsäure ersetzt sein sollen.

Die so entwickelten, recht speziellen Strukturformeln lassen nun gewisse Folgerungen zu, deren experimentelle Nachprüfung hauptsächlich durch Ermittlung der Höchstbasizität, durch Konstitutionswasserbestimmungen, durch Aufnahme von Neutralisationskurven u. ä. m. versucht wurde. Der Fortschritt dieser Theorie wurde u. a. darin erblickt, daß in die große Klasse der Heteropolyverbindungen erstmalig eine Ordnung und ein allen Vertretern gemeinsames Konstitutionsprinzip gebracht worden sei. Der Glaube an die allgemeinere Verwendbarkeit der Theorie war so stark, daß man auch die „Isopolysäuren“ in die neu erzielte Systematik einordnete und sie analog den Heteropolyverbindungen formulierte, indem man sie als Derivate einer hypothetischen Aquosäure $6H_2O = H_{10}[H_2O_6]$ auffaßte mit H_2 als „Zentralatom“.

In einer größeren Anzahl früherer Veröffentlichungen²⁾ sind die für die Auffassung von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM erbrachten Beweise bereits ausführlicher und kritisch besprochen. Es wurde

¹⁾ Vgl. z. B. A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren“ in ABEGG-AUERBACH's Handbuch der anorganischen Chemie, 4 I₂ (1921), 977.

²⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 145 und 276; 215 (1933), 310; 217 (1934), 65.

auf die bisher nicht erfüllte Voraussetzung hingewiesen, durch direkte Molekulargewichtsbestimmungen die wirkliche Molekulargröße der in den Lösungen der Heteropolysäuren vorliegenden, komplexen Anionen zu bestimmen. Ferner sei zu untersuchen, ob den für die ROSENHEIM'schen Formulierungen so wichtigen Pyrotypen der Molybdän- und Wolframsäure tatsächlich die erforderliche Selbstständigkeit, Stabilität und Reaktionsfähigkeit zukäme. Endlich müsse nachgeprüft werden, ob wirklich die Aufbauprinzipien der Heteropolyverbindungen auch für die Isopolysäuren maßgebend seien oder ob nicht vielmehr die Verhältnisse umgekehrt lägen, da doch die Heteropolyverbindungen als Verbindungen noch höherer Ordnung die Isopolysäuren als Bestandteile enthielten.

Und in der Tat ergab sich durch Anwendung einer Vielheit von Untersuchungsmethoden auf zahlreiche, hierhergehörende Substanzen ein ganz anderes Bild von der Entstehung, den Aufbauprinzipien und der Konstitution der Heteropolyverbindungen als das von ROSENHEIM entworfene. Zunächst bildet sich bei steigender $[H^+]$ der im mehr sauren Gebiet der Lösung jeweils beständige Typ einer Isopolysäure, z. B. die Hexawolframsäure, Hexamolybdänsäure o. ä. m. Diese Isopolysäure reagiert dann bei weiterem Ansäuern und bei Gegenwart anderer sauerstoffhaltiger Säuren von der Art der Phosphor- oder Arsensäure, der Tellur- oder Perjodsäure mit diesen als selbständige, geschlossene Einheit und tritt mit ihnen zu Verbindungen noch höherer Ordnung, eben den Heteropolyverbindungen, z. B. der 1-Tellur-1-Hexawolframsäure oder der 1-Phosphor-2-Hexamolybdänsäure zusammen. Das eigenartige Zahlenverhältnis zwischen den am Aufbau der Heteropolysäuren beteiligten Komponenten ist nicht auf das koordinative Verhalten des Zentralatoms einer hypothetischen „Stammsäure“ zurückzuführen, sondern ergibt sich so lediglich durch den Aggregationsgrad der im sauren Gebiet jeweils existenzfähigen Isopolysäure. Die Pyrotypen von Molybdän- und Wolframsäure; ihre selbständige Existenz und Stabilität konnte jedoch niemals aufgefunden werden.

Die Vorteile der neuen Betrachtungsweise sind folgende:

Der von der Theorie von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM postulierte Vorrang des Aufbauprinzips der Heteropolyverbindungen vor dem der Isopolyverbindungen, eine von vornherein unwahrscheinliche Annahme, fällt fort. Alle Erscheinungen auf dem Gebiet der Iso- und Heteropolysäuren erklären sich nunmehr viel natürlicher und ungezwungener als bisher. Die Chemie dieser Verbindungen ver-

liert den Charakter der Chemie einer verhältnismäßig isolierten Sonderklasse geheimnisvoller, anorganischer Komplexverbindungen und wird hineingestellt in den größeren Zusammenhang der Hydrolyse- und Aggregationserscheinungen und der Kondensationsreaktionen, welche in den wäßrigen Lösungen der Salze sauerstoffhaltiger, mehrwertiger Säuren und Basen eine so große Rolle spielen. Wie die neuere Auffassung es vermeidet, spezielle Aussagen über die genaue Konstitution der Heteropolyverbindungen zu machen, die einstweilen noch nicht gemacht werden können, so nimmt sie auch davon Abstand, die Heteropolysäuren als modifizierte „Stammsäuren“ aufzufassen, also z. B. die Phosphormolybdänsäure als hydratisierte Phosphorsäure H_7PO_6 darzustellen, die durch den Eintritt von 6 Pyromolybdänsäureresten an Stelle der 6 Sauerstoffatome etwas verändert sei.

Die gleiche Vorsicht ist auch gegenüber einer anderen Auffassung am Platze, die der letztgenannten im Grunde sehr ähnlich ist und die in den Vorstellungen liegt, welche L. PAULING¹⁾ über die Konstitution der Heteropolysäuren entwickelt hat. Auf Grund rein theoretischer Raumberechnungen kommt nämlich L. PAULING z. B. bezüglich der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure oder der 1-Phosphor-12-Wolframsäure zu der Anschauung, daß sich innerhalb eines schalenartigen, aus 12 Molybdän- oder 12 Wolframtrioxydhydraten aggregierten, neutralen Gebildes die „Stammsäure“, also die Phosphorsäure, befindet. Sie sei nur durch Nebervalenzen mit der äußeren Schale verbunden. Ihre Hydroxylgruppen betätigten aber gleichsam durch Lücken hindurch ihre saure Funktion und bedingten dadurch den Charakter der Komplexverbindung als Säure. J. L. HOARD²⁾ hat später die Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen an Salzen der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure mitgeteilt und sich dahin geäußert, daß seine Aufnahmen nicht im Widerspruch stünden zu den Annahmen PAULING's, daß man aber aus ihnen nähere Kenntnis von der Anordnung der Atome und Atomgruppen im Komplex der Heteropolysäure doch nicht gewinnen könne.

Sowohl nach der Theorie von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM, als auch nach der Auffassung von PAULING beruht also der saure Charakter der typischen Heteropolysäuren wie der 1-Tellur-6-Molybdänsäure, der 1-Arsen-12-Wolframsäure, der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, der 1-Kiesel-12-Wolframsäure u. a. m. auf der „Stamm-

¹⁾ L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 2868.

²⁾ J. L. HOARD, Z. Kristallogr. 84 (1933), 217.

säure“ und ihrer Funktion als starke Säure. Nun entstehen aber die typischen Heteropolysäuren alle in recht stark sauren Lösungen. Nach DRECHSEL¹⁾ z. B. werden sie durch Einwirkung von überschüssiger konzentrierter Chlorwasserstoffsäure oder 30—40%iger Schwefelsäure auf die nicht zu verdünnte Lösung der Salze ihrer Komponenten bereitet und durch Ausschütteln mit Äther als Ätheranlagerungsverbindungen abgeschieden. Es müßten demnach unter den Bedingungen der Entstehung, also in sauren Lösungen, die „Stammsäuren“, wie Tellur- und Kieselsäure, Phosphor- und Arsensäure u. a. m. ihre Funktion als starke Säuren auch besonders hervorzukehren in der Lage sein. Das ist aber gerade nicht der Fall, wie die eingangs besprochenen Untersuchungen von STÜBER, BRAIDA und BANTHIEN sowie von JANDER und HEUKESHOVEN gezeigt haben. Vielmehr sind die Hydroxylgruppen der genannten vier „Stammsäuren“ unter solchen Verhältnissen weniger ausgeprägt polar, sie haben die Beschaffenheit derer, welche zu Verolungsreaktionen, zu Kondensationsreaktionen oder zu Veresterungsreaktionen neigen. Man muß daher wohl annehmen, daß der Säurecharakter der Heteropolysäuren auf Hydroxylgruppen beruht, die den am Aufbau der Heteropolyverbindungen beteiligten Isopolysäuren des Wolframs oder Molybdäns angehören.

Wir sind weit davon entfernt, hierdurch die Vorstellungen von PAULING über die räumliche Anordnung der Atomgruppen in den Heteropolyverbindungen abzulehnen, wir glauben uns nur nicht seinen Feststellungen anschließen zu können, daß ihr Säurecharakter auf Hydroxylgruppen der eingeschlossenen „Stammsäure“ zurückzuführen sei.

Die weitere Bearbeitung der Frage nach den Strukturprinzipien der Heteropolyverbindungen muß also ebenso sehr die Aufmerksamkeit auf das Verhalten der „Stammsäuren“ wie auf das Verhalten der Isopolysäuren richten, welche am Aufbau dieser hochmolekularen Verbindungen beteiligt sind.

¹⁾ E. DRECHSEL, Ber. 20 (1887), 1454.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Juli 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1934.

Über das Schwefeltetroxyd

Von ROBERT SCHWARZ und HEINZ ACHENBACH

Mit einer Figur im Text

Von höheren Oxyden des Schwefels ist bisher mit Sicherheit nur das Heptoxyd S_2O_7 bekannt, welches BERTHELOT¹⁾ im Jahre 1878 bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff erhielt. Die Existenz eines Tetroxyds SO_4 , über das wir heute berichten, ist zwar schon von mehreren Autoren angenommen worden, in Substanz konnte es aber bisher noch nicht gefaßt werden.

Die Bestrebungen von F. MEYER und G. BAILLEUIL²⁾, auf gleichem Wege wie BERTHELOT, über das Heptoxyd hinaus zu einem definierten noch höheren Oxyd zu kommen, endeten mit der Gewinnung einer Substanz von der Zusammensetzung S_3O_{11} , die als einheitliches Individuum nicht angesprochen werden kann.

Auf Grund von Ergebnissen bei der anodischen Oxydation der Schwefelsäure schloß M. TRAUBE³⁾ im Jahre 1889 auf das Vorhandensein eines Schwefeltetroxydes in der schwefelsauren Lösung. Er konnte das Oxyd zwar nicht isolieren, wohl aber nach Abtrennung der Schwefelsäure durch Fällern mit Bariumphosphat zeigen, daß die restierende Lösung das Verhältnis SO_3 zu $O_a = 1:1$ besaß.

Später zeigten BAYER und VILLIGER⁴⁾ bei ihren Untersuchungen über die Monosulfopersäure, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zuerst $H_2S_2O_8$ entsteht, welche beim längeren Verweilen in der Lösung unter Hydrolyse in die Säure H_2SO_5 übergehe. Diese Säure ist zum mindesten formal als das Hydrat des in Rede stehenden Schwefeltetroxyds aufzufassen, so daß bei einer Untersuchung des Verhältnisses $SO_3:O_a$ in der Lösung bei Vorhandensein der Mono-

¹⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 86 (1878), 277, 288.

²⁾ F. MEYER u. G. BAILLEUIL, Ber. 55 (1922), 2923.

³⁾ M. TRAUBE, Ber. 22 (1889), 1518; 24 (1891), 1764; 25 (1892), 95; 26 (1893), 1481.

⁴⁾ BAYER u. VILLIGER, Ber. 32 (1899), 3627; 33 (1900), 124, 2488; 34 (1901), 853.

sulfopersäure auf die Existenz des Oxydes SO_4 geschlossen werden konnte.

In den Veröffentlichungen aus neuerer Zeit zeigten FR. FICHTER¹⁾ und Mitarbeiter, daß beim Fluorieren von Lösungen der neutralen und sauren Sulfate des Kalium und Ammoniums und auch bei Verwendung verdünnter wäßriger Schwefelsäure eine stark oxydierend wirkende Flüssigkeit entsteht, die dieselben Oxydationswirkungen wie das von MEYER und BAILLEUIL beschriebene S_3O_{11} auszuüben vermag. Da die typischen Oxydationserscheinungen, von denen weiter unten noch die Rede sein wird, weder von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ noch von H_2SO_5 ausgeübt werden, hält FICHTER die beim Fluorieren erhaltene Verbindung für SO_4 . Eine Isolierung des Tetroxyds aus der Lösung und eine Charakterisierung dieser Verbindung war jedoch bisher nicht möglich.

Apparatur und Arbeitsweise

Wir begannen unsere Untersuchungen mit einer Wiederholung der Versuche von BERTHELOT und F. MEYER, indem wir in einem Elektrisator unter Anwendung einer stillen elektrischen Entladung die Oxydation des Schwefeldioxydes vornahmen. In Bestätigung der

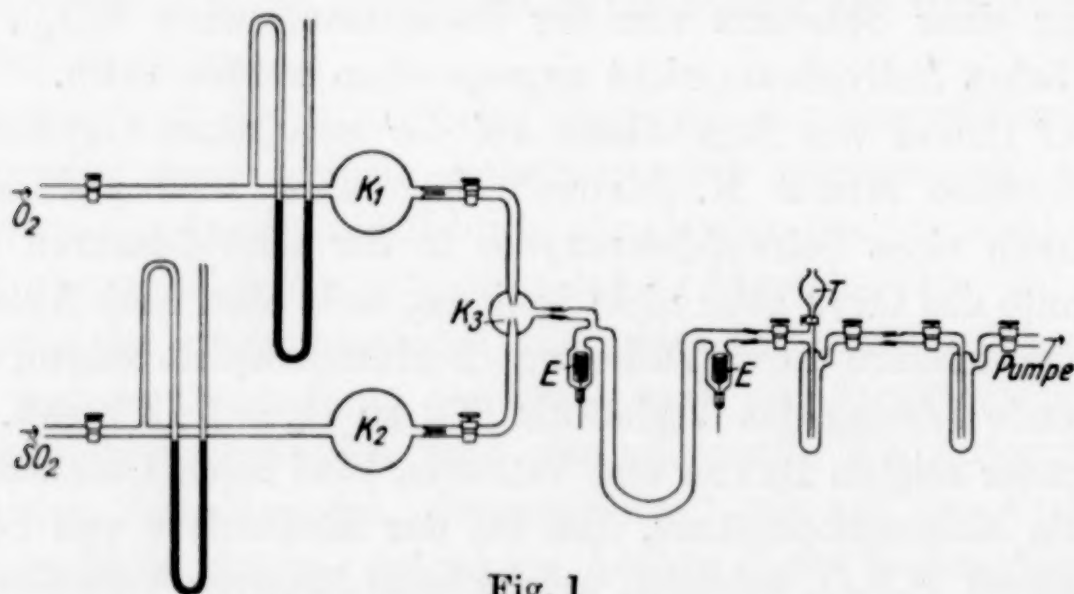


Fig. 1

Ergebnisse von BERTHELOT gelangten auch wir bis zu einem Peroxyd von der Zusammensetzung S_2O_7 , das sich entweder in Form von öligen Tröpfchen, oder als feste, weiße, verfilzte Masse an der Glaswand abschied. Nachdem mehrfache Variationen der Versuchsbedingungen keine Erhöhung des Verhältnisses $\text{SO}_3:\text{O}_2$ gezeitigt hatten, gingen wir dazu über, die Wirkung der Glimmentladung auf Schwefeldioxydsauerstoffgemische zu studieren. Die Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie besteht aus einem U-förmigen Ent-

¹⁾ FR. FICHTER, *Helv. chim. acta* **9** (1926), 602; **10** (1927), 553; **13** (1930), 378.

ladungsrohr, dessen Durchmesser 2 cm und dessen Schenkellänge 45 cm beträgt. Die Innenelektroden bestanden aus Aluminiumblech. Der Druck des Gasgemisches während der Entladung betrug 0,5 mm Hg, die angelegte Spannung 8000 Volt. Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen und durch Destillation gereinigt, der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse einer 30%igen Kalilauge dargestellt, über Palladiumasbest gereinigt und mit Schwefelsäure getrocknet. Das Gasgemisch enthielt einen 10fachen Überschuß von Sauerstoff. Die in den Vorratsgefäßen K_1 und K_2 aufbewahrten Gase strömten durch Kapillaren in die Kugel K_3 und von dort in das Entladungsrohr. An das Entladungsrohr schließen sich zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen an. Das Abpumpen der Gase erfolgte durch eine rotierende Ölpumpe. Besonderes Augenmerk mußte auf die vollständige Abwesenheit von Stickstoff in den Ausgangsgasen gerichtet werden, da sich sonst in der Entladung Stickoxyde bilden. Um eine Überhitzung der Entladungsröhre zu vermeiden, wurde diese während der Versuchsdauer mit Hilfe eines Ventilators luftgekühlt. Stärkere Kühlung der Röhre oder auch das Unterlassen jeglicher Kühlung bewirkten eine Verschlechterung der Ausbeute.

Setzt man das Schwefeldioxydsauerstoffgemisch der Wirkung der Glimmentladung aus, so erhält man in der ersten Falle ein festes weißes Reaktionsprodukt. Dieses wird durch Erwärmen auf -30° unter ständigem Durchleiten von Sauerstoff von dem überschüssigen mitkondensierten Schwefeldioxyd und etwa noch anhaftendem ozonisiertem Sauerstoff befreit. Die Ausbeute betrug bei sechsständiger Versuchsdauer etwa 0,1 g.

Zwecks Analysierung des gebildeten Schwefeloxydes wurde in die Falle mit Hilfe des angeschmolzenen Tropftrichters T eiskühlte Kaliumjodidlösung gegeben. Es setzte sofort Jodausscheidung ein, ohne daß eine Gesamtentwicklung zu beobachten war. Die Lösung wurde nunmehr in einen Meßkolben übergeführt. In einem aliquoten Teil wurde das Jod mit Hilfe von $n/50$ -Thiosulfatlösung titriert, in einem anderen Teil das Sulfat nach Verkochen des ausgeschiedenen Jods und Ansäuern mit HCl als BaSO_4 gravimetrisch bestimmt. Auf diese Weise konnte das Verhältnis SO_3 zu aktivem Sauerstoff ermittelt werden. Der theoretische Wert des Gehaltes von SO_4 an aktivem Sauerstoff beträgt 16,67%; gefunden wurden z. B. folgende Werte 16,68, 16,40, 16,66%. Hiermit ist erwiesen, daß in dem gebildeten Schwefeloxyd das Tetroxyd SO_4 vorliegt.

Molekulargewichtsbestimmung

Um eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob dem Schwefeltetroxyd das einfache oder ein höheres Molekulargewicht zukommt, suchten wir zwecks Durchführung einer Molekulargewichtsbestimmung nach einem geeigneten Lösungsmittel für das neue Oxyd. Nachdem Versuche mit AsCl_3 , POCl_3 , CCl_4 und 1,3,4-Trichlorbenzol ohne Erfolg geblieben waren, erwies sich reine konzentrierte Schwefelsäure als ein Mittel, das das Tetroxyd ohne Zersetzung löst. Wir stellten nach der Vorschrift von ODDO und SCANDOLA¹⁾ absolute Schwefelsäure her, bestimmten im BECKMANN'schen Apparat nach der Arbeitsweise dieser Autoren den Schmelzpunkt und brachten dann die zu diesem Zweck in einer sehr dünnwandigen kleinen Glasfalle von 40 mm Höhe und 14 mm Durchmesser kondensierte Substanz in das Lösungsmittel. Die Falle wurde zuvor in flüssiger Luft gekühlt, abgeschmolzen und in einem kleinen Dewargefäß in einem Kältebad von -30° gewogen. Mit Hilfe des Rührers wurde die Falle unter der Schwefelsäure zerstoßen. Nachdem das Schwefeltetroxyd in Lösung gegangen war, wurde der Erstarrungspunkt der Schwefelsäure erneut bestimmt.

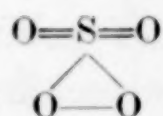
Angewandte Substanz: 0,095 g (0,065 g).

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung: $0,06^\circ$ ($0,05^\circ$).

Menge der Schwefelsäure: 113 g (97 g).

Molekulargewicht: 95 (90); theoretischer Wert für SO_4 : 96,0.

Auf Grund dieser Bestimmungen ergibt sich, daß das Schwefeltetroxyd monomer ist. Seine Strukturformel ist demnach wie folgt zu schreiben:

**Physikalische und chemische Eigenschaften des Schwefeltetroxyds**

Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur: Zur Bestimmung dieser Größen wurde die zur Kondensation des Schwefeltetroxyds dienende Falle mit einem Manometer verbunden. Nach Evakuieren dieser Apparatur wurde unter Benutzung von Kältebädern die Temperatur langsam gesteigert. Hierbei zeigte sich, daß bei -5° die Zersetzung des Oxydes unter Sauerstoffabgabe, kenntlich an einer Drucksteigerung von 0,5 mm, einsetzt. Bei 0° beträgt der Sauerstoffdruck 0,8 mm, bei $+3^\circ$ 2,0 mm. Bei dieser Tempe-

¹⁾ ODDO u. SCANDOLA, Z. phys. Chem. 62 (1909), 243.

ratur schmilzt die bis dahin feste weiße Substanz unter Bildung ölicher Tropfen. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt der Sauerstoffdruck und erreicht bei 20° den Wert von 3,0 mm, der über lange Zeiträume konstant bleibt. Eine Analyse der öligen Tropfen ergab die Zusammensetzung S_2O_7 . Gef. $O_a = 9,26$; ber. für S_2O_7 : 9,1%.

Über die Beständigkeit des Tetroxyds in wäßrigem Medium und seine Oxydationswirkung orientieren die folgenden Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1

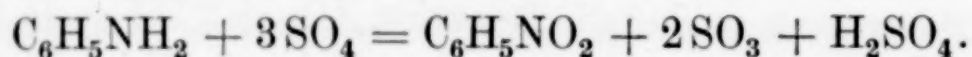
Selbstzersetzung von SO_4 in verdünnter H_2SO_4 bei 0°		Oxydation von HJ in verdünnter H_2SO_4 durch gelöstes SO_4 bei 0°	
Zeit	Verbrauch von n/100- $Na_2S_2O_3$ für je 50 cm ³	Zeit	Gesamtverbrauch an n/100- $Na_2S_2O_3$ für je 50 cm ³
0 Min.	1,60 cm ³	3 Min.	3,6 cm ³
8 „	1,40 „	1 Stde.	5,2 „
16 „	1,40 „	16 Stdn.	16,6 „
36 „	1,40 „	23 „	18,0 „
56 „	1,20 „	30 „	19,4 „
1 Stde. 56 „	1,20 „	40 „	21,2 „
3 Stdn. 56 „	1,00 „	50 „	23,0 „
5 „ 56 „	1,00 „	100 „	32,6 „
10 „ 56 „	1,00 „	150 „	32,6 „
21 „ 56 „	0,70 „		
35 „ 10 „	0,65 „		
46 „ 10 „	0,40 „		

Das Tetroxyd wurde ähnlich wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen in 100%iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde dann vorsichtig mit Eis verdünnt und daraufhin mit Eiswasser auf 500 cm³ aufgefüllt. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurden Proben von 50 cm³ herauspipettiert, mit saurer Jodkaliumlösung versetzt, kurz auf 80° erwärmt, so daß die Reaktion $SO_4 + 2HJ = H_2SO_4 + J_2$ schnell ablaufen konnte, und dann das Jod mit Thiosulfat titriert. Die Versuche zeigen, daß die Zersetzung des Tetroxydes sehr langsam erfolgt und erst nach etwa 60 Stunden ihr Ende erreicht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit mit wäßriger Jodwasserstoffsäure wurde an ähnlichen Versuchen ermittelt, nur mit dem Unterschied, daß von vornherein zu der Lösung des Tetroxyds in verdünnter Schwefelsäure überschüssiges Jodkalium zugesetzt war. Hier wurden die einzelnen Proben dann direkt mit Thiosulfat nach Ablauf der angegebenen Zeit titriert. Es zeigt sich, daß eine Momentanreaktion zwischen SO_4 und HJ bei 0° nicht erfolgt. Die

erste Jodausscheidung erfolgt erst nach 3 Minuten, und erst nach mehr als 50 Stunden ist die Oxydation der Jodwasserstoffsäure beendet. Der übereinstimmende Charakter der beiden Versuchsreihen läßt erkennen, daß das Peroxyd offenbar als solches kaum, vielmehr lediglich der beim Selbstzerfall freiwerdende atomare Sauerstoff auf Jodwasserstoff einwirkt.

Der großen Beständigkeit des Tetroxyds in wäßrigem Medium entspricht die weiter gemachte Beobachtung, daß eine Hydratation in wäßrigem Medium zu Monosulfopersäure nicht erfolgt. Dies wird dadurch augenfällig, daß eine Lösung von SO_4 in verdünnter Schwefelsäure weder sofort noch nach längerem Stehen mit Titanylsulfat die charakteristische Hydroperoxydreaktion zeigt, wogegen die Monosulfopersäure nach unseren Erfahrungen (entgegen den Angaben von BAYER und VILLIGER¹⁾) stets Gelbfärbung mit Titanylsulfat gibt. Weiterhin zeigte sich, daß auch andere für Hydroperoxyd charakteristische Reaktionen ausbleiben, so die Bildung des blauen Chromperoxyds aus einer sauren Kaliumbichromatlösung und die Entfärbung von Kaliumpermanganat. Die Unfähigkeit des Tetroxyds zur Hydratbildung hängt offenbar mit seinem koordinativ gesättigten Charakter zusammen. Hiergegen treten andere charakteristische Oxydationsreaktionen in Erscheinung, aus denen hervorgeht, daß das Tetroxyd leicht unter Abgabe von aktivem Sauerstoff in das Trioxyd übergeht. So wird Anilin, das in Benzol gelöst zu dem Tetroxyd gegeben wurde, sofort unter intermediärer Bildung von grünem Nitrosobenzol zu Nitrobenzol oxydiert. Hierbei fiel das überschüssige Anilin mit der gleichzeitig entstehenden Schwefelsäure als Anilinsulfat aus. Die benzolische Lösung hatte den charakteristischen Schwefeltrioxydgeruch. Die Umsetzung mit Anilin erfolgt nach der Gleichung:



Die schon von FICHTER mit seinen das höhere Schwefeloxyd enthaltenden Lösungen beobachtete Oxydation von Manganosalz zu Permanganat konnten auch wir mit reinem Tetroxyd feststellen. Gibt man zu SO_4 eine konzentrierte Manganosulfatlösung in kon-

¹⁾ Auch wenn man die Monosulfopersäure durch Befeuchten von festem Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure bereitet, gibt die so gebildete Monosulfopersäure sowohl in konzentrierter Form wie auch nach Verdünnen mit Eiswasser stets eine Gelbfärbung mit Titanylsulfat. Die Beobachtungen von A. BACH [Ber. 34 (1901), 1520], daß diese Reaktion in verdünnter Lösung ausbleiben soll, können wir nicht bestätigen.

zentrierter Schwefelsäure, so tritt die charakteristische Permanganatfarbe sogleich auf. Von anderen Oxydationswirkungen wäre noch die Bildung von Cuprat aus Cuprit zu nennen. Die intensiv blaue Cupritlösung verfärbt sich bei der Umsetzung mit Schwefeltetroxyd nach Gelb und liefert später einen braunen Niederschlag von Alkali-Cuprat.

Zusammenfassung

1. Durch Einwirkung von Glimmentladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff läßt sich ein Peroxyd des Schwefels von der Zusammensetzung SO_4 darstellen.

2. Das Schwefeltetroxyd ist eine feste weiße Verbindung, die bei $+3^\circ$ unter Zersetzung schmilzt. Sie besitzt nach Molekulargewichtsbestimmungen in reiner Schwefelsäure die einfache Molekülgröße.

3. In wäßrigem Medium zerfällt das Tetroxyd langsam unter Abgabe von Sauerstoff. Eine Hydratation zu H_2SO_5 ist nicht festzustellen. Die charakteristischen Reaktionen auf Hydroperoxyd, das durch Hydrolyse der Monosulfopersäure entstehen müßte, bleiben aus.

4. Hiergegen treten andere Reaktionen auf, die die starke Oxydationskraft, beruhend auf einem Zerfall in SO_3 und atomaren Sauerstoff, beweisen, so die Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{VII} , von Cu^{II} zu Cu^{III} , und von Anilin zu Nitrobenzol.

Königsberg i. Pr., *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1934.

Über einige molybdän- und wolframhaltige Hexamminkobaltisalze

Von E. NEUSSER

Vor einiger Zeit wurden die beiden Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{WO}_4 \cdot \text{Cl}$ beschrieben¹⁾. Die erstere bildet schöne, rhombische Nadeln und ähnelt insofern einer Reihe von Luteo-Kobaltsalzen, die alle ebenfalls ein 2-wertiges und ein 1-wertiges Anion enthalten. Solche Verbindungen sind z. B.: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (VORTMANN und MAGDEBURG): Kleine Nadeln. — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ROGOJSKI): Rhombisch. — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SeO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KLOBB): Rhombisch. — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SeO}_4 \cdot \text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HASSEL und BÖDTKER-NAESS): Wahrscheinlich rhombisch. — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SCHIFF, BRAUN): Rhombisch, isomorph dem analogen Sulfat. — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4 \cdot \text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HASSEL und BÖDTKER-NAESS): Rhombisch.

Das analoge Wolframat, dessen Kristallform zwar nicht bestimmt werden konnte, weil es nur kleine Kristallschuppen bildet, scheint zu einer andern Reihe von ähnlich zusammengesetzten Salzen zu gehören, die alle kristallwasserfrei sind und als kubisch kristallisierend beschrieben werden, wie z. B. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 \cdot \text{NO}_3$ (JÖRGENSEN). — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 \cdot \text{ClO}_3$ (JACOBSEN). — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 \cdot \text{ClO}_4$ (JACOBSEN). — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 \cdot \text{Br}$ (JÖRGENSEN). — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 \cdot \text{J}$ (KROK). — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SeO}_4 \cdot \text{J}$ (HASSEL und BÖDTKER-NAESS). — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4 \cdot \text{J}$ (HASSEL und BÖDTKER-NAESS).

Alle diese Verbindungen wurden ziemlich eingehend kristallographisch und zum Teil röntgenographisch untersucht, zuletzt von HASSEL und BÖDTKER-NAESS²⁾.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun zu untersuchen, mit welchen 1-wertigen Anionen zusammen das Molybdat- bzw. Wolframat anion ähnliche Verbindungen bildet, ferner, ob auch in diesem Falle die kristallwasserhaltigen in die erste, die kristallwasser-

¹⁾ E. NEUSSER, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 385.

²⁾ O. HASSEL u. G. BÖDTKER-NAESS, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 27.

freien in die zweite der obengenannten Reihen hineingehören. Zugleich wurden die Angaben von HASSEL und BÖDTKER-NAESS (l. c.) betreffend das Molybdat-Jodid und eine ähnliche Verbindung nachgeprüft, denn diese Angaben sind, weil in beiden Fällen nur eine Ammoniakbestimmung mitgeteilt wird, nicht ganz überzeugend. Tatsächlich liegen auch die Verhältnisse im Falle der Jodide weitaus verwickelter (vgl. weiter unten).

Die Herstellung der gesuchten Verbindungen geschah fast durchweg über die Luteosalze der 1-wertigen Anionen, indem zu einer Lösung eines solchen eine Lösung von Ammoniummolybdat bzw. Natriumwolframat in der berechneten Menge hinzugefügt und dann zur Kristallisation sich selbst überlassen wurde. In allen Fällen war ein Zusatz von etwas Ammoniak notwendig; ungefähr alle 2 Tage wurden, wenn noch keine Kristallisation eingetreten war, wieder einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt. Denn durch Hydrolyse bilden sich, manchmal sogar sehr leicht, saure Salze, die selten rein sind. Wiederholt wurden auf diese Weise folgende zwei Verbindungen erhalten (nähere Angaben vgl. später):

A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$					
	I	II	III		
Co: Gef.	7,67%	7,71%	7,69%	7,75%	Ber. 7,40%
NH_3 :	13,27%	13,21%	—	—	12,82%
Mo_7O_{24} :	66,17%	66,15%	65,79%	65,78%	66,22%
H_2O :	(3,10%), (8,84%)	(2,84%)	(1,84%)		13,56%

Die Präparate unter I. wurden aus jodidhaltigen, die unter II bzw. III aus chlorat- bzw. perchlorathaltigen Lösungen erhalten. Die Kristallwasserbestimmung wurde durch Trocknen über Schwefelsäure versucht, doch entweicht unter solchen Bedingungen, wie man sieht, das Kristallwasser nur ganz unvollständig. Die Verbindung wurde immer als grobkristallinisches, orangegelbes Pulver erhalten. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung bis auf das Kristallwasser dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat des Handels $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ist in Wasser sehr schwer löslich.

B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{WO}_4)_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{W}_4\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
	I	II	III		
Co: Gef.	8,58%	8,60%	8,36%	8,42%	Ber. 8,38%
NH_3 :	14,52%	—	14,56%	—	14,54%
W_4O_{15} :	69,48%	69,20%	69,28%	69,15%	69,40%
H_2O :	—	—	—	—	7,68%

I wurde aus jodidhaltigen, II aus nitrathaltigen und III aus chlorathaltigen Lösungen erhalten. Das Kristallwasser entweicht

über Schwefelsäure nicht. Die Verbindung wurde schon in meiner früheren Arbeit¹⁾ beschrieben. Man erhält sie, am besten aus Jodidlösungen in Form von kleinen, orange gefärbten, oktaederähnlichen Kristallen.

Betreffs der Analyse sei auf meine eingangs erwähnte Arbeit¹⁾ verwiesen.

Im folgenden werden die Versuche, die mit den einzelnen Luteosalzen mit 1-wertigem Anion gemacht wurden, näher beschrieben.

I. Bromid

Das Luteokobaltbromid ist zwar in Wasser nicht besonders leicht löslich, aber doch noch genügend, um eine Lösung von hinreichender Konzentration herstellen zu können. Nach dem Hinzufügen von Molybdat bzw. Wolframat kristallisieren mit Leichtigkeit in beiden Fällen kurze, rhombische Nadeln von dunkelorange-gelber Farbe aus.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4 \cdot \text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{WO}_4 \cdot \text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
Co:	Gef. 12,85%	13,01%	Ber. 12,96%	Co:	Gef. 11,02%	10,86%	Ber. 10,86%
NH_3 :	22,20%		22,45%	NH_3 :	18,97%		18,81%
MoO_4 :	35,37%		35,15%	WO_4 :	45,56%		45,66%
Br^2 :	17,54%		17,56%	Br^2 :	14,43%		14,72%
H_2O :	(4,00%)		11,88%	H_2O :	(3,35%)		9,95%

Es ist auffallend, daß in beiden Fällen über Schwefelsäure genau ein Drittel des Kristallwassers entweicht.

II. Jodid

Aus Luteojodidlösungen konnten mit Molybdatlösungen keine reinen Verbindungen erhalten werden. Mit Wolframat entsteht das oben erwähnte saure Wolframat B. HASSEL und BÖDTKER-NAESS (l. c.) versuchten, das Molybdatjodid auf eine andere, direkte Weise herzustellen. Es wurde genau nach ihrer Vorschrift folgendermaßen vorgegangen: Kobaltcarbonat und Molybdänsäure im molekularen Gewichtsverhältnis wurden mit wenig Wasser gekocht, bis kein CO_2 mehr entwich, dann mit viel Ammoniak und mit einem g-Atom Jod auf 1 Co versetzt, 1 Stunde lang gekocht und heiß filtriert.

¹⁾ l. c. S. 387.

²⁾ Bei der Bestimmung des Br ist folgendes zu beachten: Wenn man aus schwach salpetersaurer Lösung mit AgNO_3 fällt, dann enthält der Niederschlag eine kleine Menge Molybdän- bzw. Wolframsäure; man filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge, zum Schluß mit verdünnter Salpetersäure und wieder mit Wasser.

a) Auf dem Filter blieb, genau so wie bei HASSEL und BÖDTKER-NAESS, ein rot-violettes Salz zurück, das in Wasser schwer löslich ist. Dieses Salz ist aber nicht jodfrei, sondern ist reines Aquopentamminmolybdatjodid:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{MoO}_4 \cdot \text{J}$			
Co:	Gef. 13,31%	Ber. 13,13%	
HN_3 :	18,79%	18,96%	
H_2O :	—	4,01%	
MoO_4 :	35,53%	35,63%	
J:	—	28,27%	

Wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials konnte keine Jodbestimmung mehr gemacht werden, doch zeigen die vorliegenden Analysenergebnisse unzweideutig, daß das Verhältnis $\text{Co} : \text{NH}_3$ 1 : 5, das von $\text{Co} : \text{Mo}$ 1 : 1 ist. Das Wasser entweicht über Schwefelsäure nicht.

Beim Lösen in Wasser tritt Hydrolyse ein, es entstehen saure Aquomolybdate, von denen aber keines in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte. Auf die leichte Hydrolysierbarkeit der Aquopentamminmolybdate habe ich schon in meiner früheren Arbeit¹⁾ hingewiesen. Vermutlich hatten also HASSEL und BÖDTKER-NAESS, die das rote Salz aus Wasser umkristallisierten und jodfrei fanden, solch ein saures Aquosalz in Händen. Nur auf Grund einer Ammoniakbestimmung (und einer Wasserbestimmung, die als Differenzbestimmung wenig genau ist) darf man wohl nicht auf die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ schließen, wie es diese Autoren tun; zumal auch die rote Farbe für ein Luteosalz ganz außergewöhnlich gewesen wäre.

b) Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten gelbbraune kleine Kristalle ab, die HASSEL und BÖDTKER-NAESS, wieder auf Grund einer Ammoniakbestimmung allein, für das Molybdatjodid $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4 \cdot \text{J}$ halten. Sie geben außerdem noch an, daß dieses Salz bei längerem Aufbewahren Ammoniak verliert und daß der NH_3 -Gehalt, der ursprünglich 22,72% betrug, bis auf etwa 20% heruntergeht. In Wirklichkeit handelt es sich jedoch um ein komplizierter zusammengesetztes Salz, wie folgende Analysen zeigen:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{J}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
Co:	Gef. I: 11,67%	II: 11,78%	Ber. 11,71%
NH_3 :	20,11%	19,90%	20,27%
MoO_4 :	16,08%	15,88%	15,88%
J:	50,36%	—	50,35%
H_2O :	(0,47%)	—	1,79%

¹⁾ l. c. S. 388.

Die Analysen II wurden 2 Monate nach den Analysen I vorgenommen; wie man sieht, ist ein merklicher Unterschied nicht zu konstatieren¹⁾).

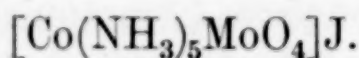
c) Aus der Mutterlauge des letztgenannten Salzes erhält man einen gelbroten Körper, der aber nicht einheitlich ist. Durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser, so lange bis das Wasser sich nicht mehr färbt, erhält man eine rote Lösung, die im Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure eingedunstet wurde. Man erhält einen dunkelroten Körper von der Zusammensetzung

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{MoO}_4 \cdot \text{J}$			
Co:	Gef. 13,95 ⁰ / ₀ , 13,84 ⁰ / ₀	Ber. 13,68 ⁰ / ₀	
NH ₃ :	20,09 ⁰ / ₀	19,75 ⁰ / ₀	
MoO ₄ :	36,65 ⁰ / ₀ , 36,74 ⁰ / ₀	37,12 ⁰ / ₀	
J:	29,68 ⁰ / ₀	29,45 ⁰ / ₀	

Diese Verbindung ist wohl nicht das Jodopentamminmolybdat. Denn erstens fällt das Jod mit AgNO_3 sofort vollständig aus, zweitens werden alle Jodopentamminsalze von WERNER²⁾ dunkelgrün beschrieben, während der vorliegende Körper dunkelrot ist, und endlich sind die Jodopentamminsalze leicht zersetzlich, das Molybdat hätte wohl kaum das tagelange Eindunsten im Schwefelsäureexsikkator ohne Zersetzung ausgehalten. Es scheint, daß man es hier mit einem Analogon einiger Salze zu tun hat, bei denen ein 2-wertiges Anion im Komplex ist und dortselbst nur eine Koordinationsstelle einnimmt. Von solchen Salzen sind z. B. bekannt:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_3)]\text{x}$ (WERNER und GRÜGER), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{x}$ (JÖRGENSEN), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{x}$ (WERNER und GOSLINGS), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{x}$ (JÖRGENSEN). (X ist ein 1-wertiges Anion.)

Alle diese Verbindungen werden als dunkelrot oder violettrot beschrieben, passen also in der Farbe gut zu der eben beschriebenen Verbindung, der man daher folgende Konstitutionsformel erteilen wird:



Ihre Entstehung erklärt sich zwanglos durch Wasserentzug aus dem Aquopentamminmolybdatjodid.

d) Der Rückstand von der roten Lösung ist das reine saure Molybdat A, das man auf diese Weise am sichersten rein erhalten kann.

¹⁾ Die Jodbestimmungen wurden in derselben Weise wie oben beim Br (I) angegeben, durchgeführt.

²⁾ WERNER, Berl. Ber. 41 (1908), 3007.

Ein Versuch, aus Kobaltcarbonat, Wolframsäure, Ammoniak und Jod auf gleiche Weise ein wolframhaltiges Luteosalz herzustellen, lieferte außer dem sauren Wolframat B ein saures Aquopentamminwolframat, das nicht analysenrein war, aber eine ähnliche Zusammensetzung hatte wie das saure Aquopentamminwolframat, das in meiner früheren Arbeit¹⁾ erwähnt ist.

III. Fluorid

Das Luteofluorid ist selbst so schwer löslich, daß aus Lösungen desselben unter Zusatz von Molybdat oder Wolframat wieder nur das Fluorid erhältlich ist.

Ähnlich beim

IV. Nitrat

Mit Molybdatzusatz erhält man nur das Nitrat, das ziemlich schwer löslich ist; mit Wolframatzusatz entweder das saure Wolframat B oder reines Nitrat.

Dagegen führt ein anderes Verfahren zum Ziel, nämlich die Umsetzung des Molybdatchlorids mit der berechneten Menge Silbernitrat, gelöst in wenig Wasser. Aus dem Filtrat vom Chlorsilber erhält man als leichtest löslichen Anteil das Molybdatnitrat in Form von kleinen, undeutlichen, orangegelben Kristallen:

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Co:	Gef. 14,34%	Ber. 14,70%
NH ₃ :	25,37%	25,47%
MoO ₄ :	39,50%	39,88%
NO ₃ :	15,51%	15,46%
H ₂ O:	—	4,49%

Es gehört dem Kristallwassergehalt nach, wie man sieht, weder in die Gruppe der rhombischen noch in die der kubischen Salze. Dasselbe Verfahren mit dem Wolframatchlorid gibt wieder nur das reine, saure Wolframat B:

Co	Gef. 8,34 %	Ber. 8,38 %	W ₄ O ₁₅	Gef. 68,94 %	Ber. 69,40 %
----	-------------	-------------	--------------------------------	--------------	--------------

V. Nitrit

Das Luteonitrit wurde aus dem Chlorid durch Verreiben mit Silbernitrit, Filtrieren und Fällen mit Alkohol hergestellt. Es muß absolut frei von Chlor sein; denn das Molybdatnitrit ist, wie es scheint, mit dem Molybdatchlorid isomorph, beide Salze lassen sich durch Umkristallisieren nicht voneinander trennen. Man löst das Nitrit

¹⁾ l. c. S. 389.

in möglichst wenig Wasser, erwärmt schwach und setzt die berechnete Menge von Molybdat- bzw. Wolframatlösung zu. Beim Erkalten erhält man das Molybdatnitrit in Form von dunkel-orangegelben, rhombischen Nadeln, das Wolframatnitrit als hellorangegelbe Kristallschuppen. Beide Verbindungen sind den analogen chlorhaltigen Verbindungen äußerlich sehr ähnlich. Das Wolframatnitrit ist kristallwasserfrei.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{WO}_4 \cdot \text{NO}_2$		
C: Gef.	14,21 ⁰ / ₀ , 13,96 ⁰ / ₀	Ber. 14,00 ⁰ / ₀	Co: Gef.	12,97 ⁰ / ₀	Ber. 12,96 ⁰ / ₀
NH ₃ :	24,36 ⁰ / ₀	24,26 ⁰ / ₀	NH ₃ :	22,42 ⁰ / ₀	22,45 ⁰ / ₀
MoO ₄ :	37,68 ⁰ / ₀ , 37,79 ⁰ / ₀	37,99 ⁰ / ₀	WO ₄ :	54,76 ⁰ / ₀	54,48 ⁰ / ₀
NO ₂ :	11,15 ⁰ / ₀	10,92 ⁰ / ₀	NO ₂ :	—	10,11 ⁰ / ₀
H ₂ O:	12,49 ⁰ / ₀ , 12,50 ⁰ / ₀	12,83 ⁰ / ₀			

VI. Chlorat

Das Luteochlorat wurde nach SALVADORI¹⁾ aus Silberchlorat und Luteochlorid hergestellt; diese Herstellung ist viel bequemer und sicherer als die ebenfalls von SALVADORI angegebene Oxydation von Kobaltchlorat im Sauerstoffstrom. Mit Molybdatlösung kristallisierten zuerst kleine Mengen der folgenden beiden Verbindungen in Form von kleinen, oktaederähnlichen Kristallen aus²⁾:

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4 \cdot \text{ClO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{Cl}(\text{O}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Co: Gef.	13,44 ⁰ / ₀	Ber. 13,38 ⁰ / ₀	Co: Gef.	9,76 ⁰ / ₀	Ber. 9,73 ⁰ / ₀
NH ₃ :	—	23,19 ⁰ / ₀	NH ₃ :	—	16,87 ⁰ / ₀
MoO ₄ :	36,1 ⁰ / ₀	36,32 ⁰ / ₀	Mo ₃ O ₁₀ :	36,45 ⁰ / ₀	36,95 ⁰ / ₀
ClO ₃ :	—	18,94 ⁰ / ₀	ClO ₃ :	—	27,54 ⁰ / ₀
H ₂ O:	8,12 ⁰ / ₀	8,17 ⁰ / ₀	H ₂ O:	9,00 ⁰ / ₀	8,91 ⁰ / ₀

Die erstgenannte Verbindung gehört offenbar wegen ihrer Kristallform und wegen ihres Kristallwassergehaltes nicht in die Reihe der rhombisch kristallisierenden Verbindungen mit 3 Mol Kristallwasser.

Die späteren Fraktionen bestanden durchweg aus dem sauren Molybdat A, in mehr oder weniger reinem Zustand.

Ebenso gaben Luteochloratlösungen mit Wolframat nur das saure Wolframat B.

¹⁾ SALVADORI, Gazz. chim. 40, II (1910), 10.

²⁾ Bei der Analyse der Chlorate kann es leicht vorkommen, daß man beim Abrauchen mit Schwefelsäure durch Spritzen Verluste erleidet. Man hilft sich, indem man eine größere Menge konzentrierter Schwefelsäure (mindestens 10—12 Tropfen auf 0,1 g Einwaage) hinzufügt; dann kann bei vorsichtigem Abrauchen das Spritzen ganz vermieden werden.

VII. Perchlorat

Wegen der Schwerlöslichkeit des Luteoperchlorats war nicht zu erwarten, daß sich gemischte Salze bilden würden. Tatsächlich konnten nur die sauren Salze A und B oder das unveränderte Perchlorat erhalten werden.

VIII. Rhodanid

Die von MIOLATI¹⁾ angegebene Herstellung des Luteorhodanids aus dem Sulfat mit Bariumrhodanid ist wegen der schweren Zugänglichkeit des Bariumrhodanids und wegen der umständlichen Herstellung des Luteosulfats nicht sehr bequem. Eine für den vorliegenden Zweck genügende Lösung des Luteorhodanids konnte auf folgende Weise erhalten werden: Das Luteooxalat ist sehr schwer löslich und kann daher leicht aus dem Chlorid durch Fällen mit Ammonoxalat erhalten werden. Man löst 5 g des Luteooxalats unter Zusatz von etwa 1 g Oxalsäure in 1½ Liter warmem Wasser und fällt mit einem Überschuß einer Lösung von Calciumrhodanid, das im Handel erhältlich ist. Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbad wird filtriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft und ammoniakalisch gemacht. Dadurch fällt der Rest von Calciumoxalat aus. Nach neuerlichem Filtrieren wird das Calcium mit Ammoncarbonat ausgefällt und wieder filtriert.

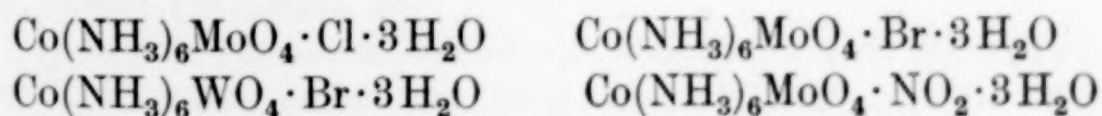
Nach Zusatz von Molybdatlösung erhält man bald das Molybdatrhodanid in Form von kurzen Prismen von dunkelorange-gelber Farbe. Es ist kristallwasserfrei, gehört also nicht zur Gruppe der rhombischen Verbindungen mit 3H₂O.

Co(NH ₃) ₆ MoO ₄ ·CNS				
Co:	Gef.	15,66 %	15,59 %	Ber. 15,55 %
NH ₃ :		27,08 %		26,95 %
MoO ₄ :		41,82 %		42,19 %
CNS:		—		15,31 %

Aus der Rhodanidlösung konnte mit Wolframat nur das saure Wolframat B in sehr unreinem Zustand erhalten werden.

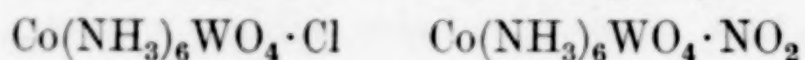
Zusammenfassung

An die Gruppe der rhombisch kristallisierenden Verbindungen vom Typus Co(NH₃)₆y·x·3H₂O (y = ein 2-wertiges Anion, x = ein 1-wertiges Anion) reihen sich an:

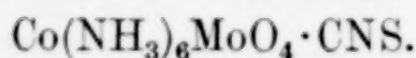


¹⁾ MIOLATI, Z. anorg. u. allg. Chem. **23** (1900), 241.

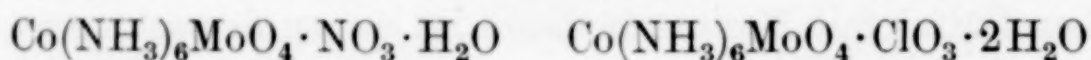
Zur Gruppe der kubisch kristallisierenden, kristallwasserfreien, sonst analog zusammengesetzten Verbindungen gehören:



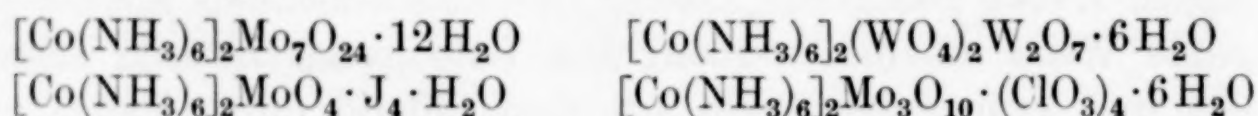
Vielleicht auch



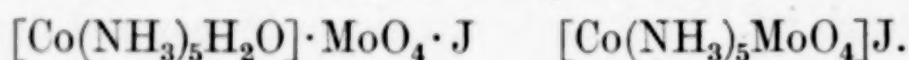
Außerhalb dieser beiden Gruppen stehen folgende zwei Verbindungen, deren Kristallform nicht bestimmt werden konnte:



Von Verbindungen mit komplizierterer Zusammensetzung existieren die folgenden:



Die rote, von HASSEL und BÖDTKER-NAESS für das normale Luteomolybdat gehaltene Verbindung ist ein Aquopentamminsalz. Folgende Pentamminsalze wurden hergestellt und beschrieben:



Die letztgenannte Verbindung ist als Molybdatopentamminsalz aufzufassen.

Wien, Technische Hochschule, Institut für analytische Chemie.
Juli 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1934.

Die Affinität von Metallen zu Sauerstoff

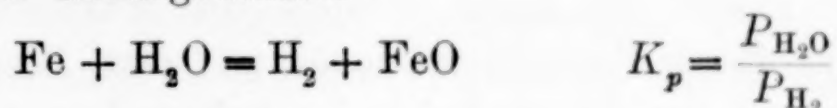
II. Mitteilung¹⁾

Über das Gleichgewicht zwischen Eisen und Wasserdampf

Von E. V. BRITZKE, A. F. KAPUSTINSKY und T. I. SCHASCHKINA²⁾

Mit 3 Figuren im Text

Das Gleichgewicht zwischen Eisen und Wasserdampf wurde unter Heranziehung sowohl der statischen wie auch der dynamischen Methoden von zahlreichen Forschern untersucht. Über diese, für die Theorie der Eisenmetallurgie äußerst wichtige Frage liegen umfangreiche Literaturzusammenstellungen in den kritischen Übersichten von EASTMAN³⁾, TIGERSHIÖLD⁴⁾, und insbesondere in der jüngst erschienenen grundlegenden Arbeit von EMMETT und SHULTZ⁵⁾ vor. Nichtsdestoweniger kann das Problem nicht als endgültig gelöst betrachtet werden. Die Daten der verschiedenen Forscher liegen weit auseinander, und da fernerhin ein jedes der benutzten Verfahren beanstandet werden kann, so ist die Wahl von richtigen Werten für die Konstante des Gleichgewichtes



äußerst schwierig. Infolgedessen schien uns eine präzise Untersuchung der angeführten Reaktion, deren Ergebnisse den Gegenstand vorliegender Abhandlung bilden, äußerst wünschenswert.

Ein jedes der bis jetzt für die Untersuchung des in Frage kommenden Gleichgewichtes nutzbar gemachten Verfahren hat mit verschiedenen Schwierigkeiten zu kämpfen.

Es ist wohl kaum vonnöten, hier die mit der Messung von Druck oder Temperatur oder mit der chemischen Analyse verknüpften Fehlerquellen zu erörtern, da diese nur in den älteren, unvollkommenen Arbeiten eine Rolle spielen konnten.

¹⁾ Mitteilung I. Vgl. A. KAPUSTINSKY u. L. SCHAMOWSKY, Ein Verfahren zur direkten Bestimmung der Dissoziationsspannung von Metallen. Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 10.

²⁾ Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. KRONMANN.

³⁾ E. EASTMAN, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922).

⁴⁾ M. TIGERSHIÖLD, Jernkont. Annal. **1923**.

⁵⁾ P. EMMETT u. J. SHULTZ, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), Nr. 4.

Demgegenüber ist aber zu betonen, daß die vielfach geübte Gleichgewichtsbestimmung nach der Messung des Gesamtdruckes und der entsprechenden Wasserdampftension als weniger zuverlässig zu betrachten ist, als direkte getrennte Bestimmungen der Wasserdampf- und Wasserstoffdrucke, da die kleinste Undichtigkeit der Apparatur, die Entwicklung von inerten Gasen durch das Metall oder eine zufällige Abkühlung irgendeines Teiles der Apparatur bis zu einer Temperatur unterhalb derjenigen des flüssigen Wassers im Thermostaten, sofort eine Erniedrigung des Gesamtdruckes und demzufolge Fehler in dem bestimmten Werte der Gleichgewichtskonstante herbeiführen kann. Es war infolgedessen erwünscht, den Druck sowohl des Wasserdampfes wie auch des Wasserstoffes jeweils getrennt zu bestimmen, was in den statischen Experimenten nicht vorgenommen wurde.

Die stat. Verfahren bergen aber eine Schwierigkeit prinzipieller Art in sich: dies ist eine durch die Erscheinungen der thermischen Diffusion von Gasen, deren Theorie besonders eingehend von CHAPMAN und ENSKOG¹⁾ durchgebildet wurde, herbeigeführte ernste Komplikation.

Die durch diesen Umstand entstehende Differenz der Konzentrationsverhältnisse der beiden Gase in den kalten und heißen Apparatteilen macht die ganze Gruppe der statischen Verfahren wertlos, da ja dieser Zustand stationär ist; eine Bestimmung der Zusammensetzung des Gasgemisches im kalten Apparatteil hat für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante keinen Sinn, unabhängig davon, ob diese Bestimmung chemisch oder auf dem Wege einer Druckmessung geschah: die Zusammensetzung des Gasgemisches in den erhitzten Apparatteilen ist ja ganz anders. EMMET und SHULTZ²⁾ haben jüngst nachgewiesen, daß eben dieser Erscheinung die bis zu 40% betragenden gegenseitigen Abweichungen der auf statischem und dynamischem Wege gemessenen Werte des Gleichgewichtes zwischen Eisen und Wasserdampf zu verdanken sind.

Dem obigen ist aber durchaus nicht zu entnehmen, daß die dynamischen Verfahren bevorzugt werden müssen. In der Tat ist es hier unbedingt erforderlich, peinlichst dafür zu sorgen, daß Bedingungen geschaffen werden, die das Eintreten des Gleichgewichtes in der erhitzten Zone im kontinuierlich sich fortbewegenden Gas-

¹⁾ Eine Übersicht der Arbeiten von CHAPMAN und ENSKOG vgl. in: J. JEANS, *The Dynamical Theory of Gases*. Oxford 1925.

²⁾ P. EMMET u. J. SHULTZ, l. c.

strome und fernerhin in einer Reihe von Fällen auch ein Abschrecken des Gleichgewichtsgemisches unter Wahrung seiner Zusammensetzung bei niedrigen Temperaturen begünstigen. Bedauerlicherweise können diese Bedingungen nur ganz angenähert geschaffen und ihre Kontrolle kann nicht mit der erforderlichen Exaktheit durchgeführt werden.

Aus diesem Grunde haben wir bereits im verflossenen Jahre beschlossen, ein Untersuchungsverfahren auszuarbeiten, das ermöglichen würde:

1. Den Versuch unter im Laufe längerer Zeit gleichbleibenden statischen Bedingungen zu führen, die das Eintreten des Gleichgewichtes in der erhitzten Zone der Apparatur sichern;

2. die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches in der erhitzten Zone ohne Probenahme nur mit Hilfe von physikalischen Messungen zu bestimmen, und zwar ohne Gefahr einer Verschiebung des Gleichgewichtes;

3. den Partialdruck des Wasserdampfes und Wasserstoffes, jeden für sich getrennt, direkt zu messen und

4. den Versuch in hermetisch zugeschmolzener, zur Entfernung jeglicher Spuren inerte Gase unter Hochvakuum heizbarer Apparatur auszuführen.

Den Versuchen wurde das bereits 1932 von A. KAPUSTINSKY¹⁾ für die Untersuchung heterogener Gleichgewichte mit Hilfe semipermeabler Membranen empfohlene Verfahren, das ausnahmslos, von sämtlichen von anderen Forschern vorgeschlagenen abweichend, allen vier Kriterien der Richtigkeit der Messungen Genüge leistet. Dieser zuletzt genannte Umstand veranlaßte uns, ungeachtet des Erscheinens der vortrefflichen kritischen Arbeit von EMMET und SHULTZ²⁾, unsere Versuche fortzusetzen.

Apparatur und Versuchsgang

Das Wesen unseres Verfahrens beruht in Folgendem: In einem erhitzten Reagenzglase über metallischem Eisen und Eisenoxydul befindet sich eine oberhalb 200°C für Wasserstoff nicht, wohl aber für andere Gase durchlässige Birne aus Palladium. Infolge Einwirkung von Wasserdampf auf das Eisen stellt sich das Gleichgewicht ein. Ein mit der Birne einerseits und mit dem Reagenzglase andererseits verbundenes Differentialmanometer zeigt offenbar die Spannung des Wasserdampfes im Reaktionsraume an; der Druck des Wasser-

¹⁾ A. KAPUSTINSKY, Z. Elektrochem. 38 (1932), 114.

²⁾ P. EMMETT u. J. SHULTZ, l. c.

stoffes hingegen wird durch die Differenz der Quecksilbersäulen eines einfachen Manometers und des rechten Schenkels des Differentialmanometers angezeigt.

Für die Versuche wurde die in Fig. 1 schematisch wiedergegebene Apparatur zusammengebaut.

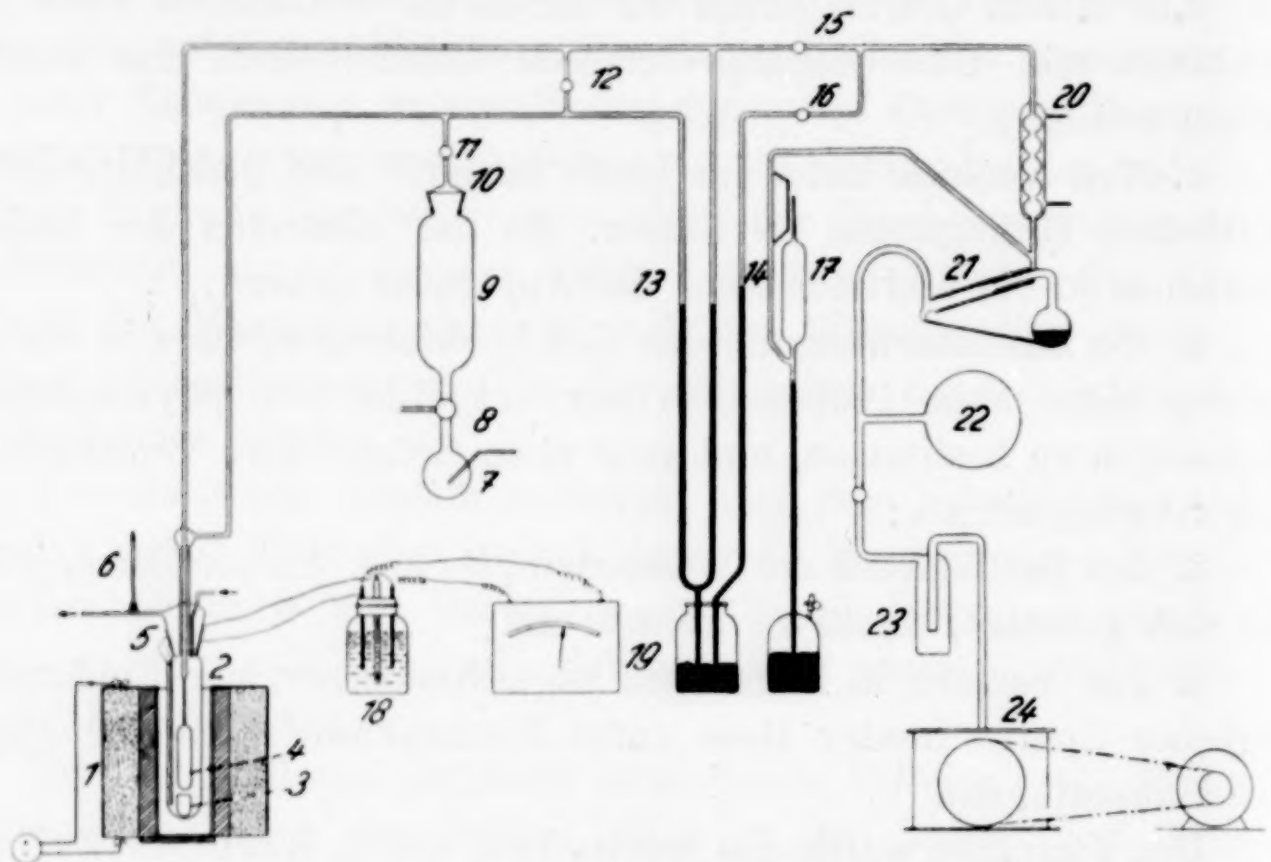


Fig. 1. Schema der Apparatur. (Der Übersichtlichkeit halber sind die verschiedenen Apparatteile in verschiedenem Maßstabe gezeichnet)

1, 2. Widerstandsofen mit Platinwicklung und Reagenzglas von 250 cm³ Inhalt aus Quarzglas. — 3. Zirkontiegel mit der Fe- und FeO-Einwaage. — 4. Palladiumbirne, Wandstärke 0,1 mm, Oberfläche 50 cm². — 5. Mit Wasser von bestimmter Temperatur (6) gefüllter Schliff am Quarzglasrohr. — 7. Ballon mit luftfreiem Wasser. — 8, 11, 12, 15, 16. Vakuümhähne. — 9. Pufferballon für Wasserdämpfe. — 10. Schliff. — 13. Differentialmanometer, lichte Weite 7,5 mm. — 14. Gewöhnliche Manometer, lichte Weite wie oben. — 17. Manometer nach Mc LEOD. — 18. Thermostat für die kalten Lötstellen des Thermoelementes (Pt:PtRh). — 19. Galvanometer (Siemens & Halske) mit Ablesegenauigkeit von 2°. — 22, 23, 24. Vorballon, Ölfalle und Ölpumpe. — 21. Vakuumpumpe nach LANGMUIR. — 20. Wasserkühler.

Einer jeden Versuchsreihe ging eine Prüfung des Apparates zuvor, zu welchem Zwecke dieser im Laufe von mehreren Tagen unter gleichzeitigem Erhitzen (Temperatur höher, als diejenige während des Versuches) des Reagenzglases (2) evakuiert wurde; alsdann wurde im Laufe von einigen Tagen die Dichtigkeit geprüft. Die verwendete Palladiumbirne wurde ebenfalls auf ihre Dichtigkeit und ihre Diffusionsgeschwindigkeit in bezug auf elektrolytischen, von Sauerstoff befreiten und getrockneten Wasserstoff geprüft.

Als Untersuchungsobjekt ist KAHLBAUM'sches Ferrum hydrogenio reductum (Einwaage 10—15 g) und in einigen Fällen ein Gemisch desselben mit ebenfalls KAHLBAUM'schem Eisenoxydul verwendet worden; das letztere wurde durch Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre in der Versuchsanordnung von Eisenoxyd befreit. Auf Versuche mit elektrolytischem Eisen haben wir verzichtet, da dieses zu große Mengen absorbierter Gase enthält, die beim Glühen im Vakuum sehr langsam entweichen.

Vor dem eigentlichen Versuche wurde das Eisen unter beständiger Evakuierung mit Hilfe der LANGMUIR'schen Pumpe zur Beseitigung der inerten Gase bis zu einer Temperatur oberhalb derjenigen des Versuches erhitzt. Die Evakuierung wurde so lange fortgesetzt, bis das Vakuum bei hoher Temperatur und geschlossenen Hähnen im Laufe von zwei Tagen im Bereiche der Kathetometerempfindlichkeit (d. h. etwa 0,05 mm) aufrechterhalten blieb. Nach Einstellung eines unter der Versuchstemperatur konstanten Vakuums wurden die Hähne 12, 15 und 16 geschlossen und aus 8 in 9 durch andauerndes Siedenlassen von Gasen befreites Wasser eingeführt, wonach der Hahn 8 wiederum geschlossen wurde; alsdann begannen die Ablesungen der Manometer 13 und 14 mit Hilfe eines Kathetometers mit einer Genauigkeit von 0,05 mm, wobei die Temperatur im Laufe des ganzen Versuches bis auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten wurde.

Infolge rascher Diffusion gleicht sich der Wasserstoffdruck innerhalb der Birne (4) und außerhalb derselben aus, was jeweils durch einen besonderen Vorversuch geprüft wurde. Die Niveaudifferenz des Differentialmanometers konnte also nur durch den Wasserdampfdruck verursacht sein. Trotzdem das Gleichgewicht zwischen Eisen und Wasserdampf sich nur ganz langsam einstellt, konnte eine konstante Niveaudifferenz des Manometers schon nach Ablauf von einem Tage erreicht werden.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes haben wir im Laufe von einigen Tagen die Konstanz des Verhältnisses der Manometerangaben beobachtet, was die Richtigkeit der Messungen bestätigte. Nachdem die Konstanz der Manometerangaben im Laufe von mehreren Stunden geprüft war, wurde das endgültige Ablesen des Manometers mit Hilfe des Kathetometers vorgenommen (wobei eine Korrektur der Kathetometerangaben auf die thermische Ausdehnung seiner Messingskala berücksichtigt wurde) und der Versuch abgeschlossen. Das Manometer 13 gab die Werte für P_{H_2O} , das mit 14 bezeichnete den barometrischen Druck an. Die Niveaudifferenz des Manometers 14 und

des rechten Schenkels des Manometers 13 gab P_{H_2} an, wonach in der erhitzten Zone der Apparatur $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ ist.

Tabelle 1 enthält die Messungsergebnisse für das System Fe-FeO.

Tabelle 1

T	P_{H_2O}	P_{H_2}	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	T	P_{H_2O}	P_{H_2}	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
1095	14,95	26,80	0,56	1295	19,65	26,05	0,75
1095	15,55	26,80	0,58	1295	18,55	23,75	0,78
1099	14,15	24,00	0,59	1298	17,20	21,80	0,79*
1147	14,95	24,50	0,61	1298	19,80	25,15	0,79
1150	16,00	25,10	0,64	1300	22,80	29,40	0,78
1151	14,15	22,45	0,63	1300	10,05	13,25	0,76
1191	18,85	28,10	0,67	1301	16,35	22,00	0,74
1195	22,15	34,50	0,64	1301	12,00	14,95	0,81
1195	9,30	13,85	0,67	1302	11,45	14,70	0,78
1195	8,50	12,10	0,70	1303	25,60	34,20	0,75
1196	16,30	23,70	0,69	1350	9,90	12,65	0,78
1197	19,15	29,10	0,66	1350	23,30	29,85	0,78
1198	14,65	22,35	0,66*	1380	26,30	32,80	0,80
1198	15,55	23,90	0,65	1382	16,15	19,35	0,84
1201	13,35	20,15	0,66*	1394	17,00	19,55	0,87
1215	11,15	10,40	0,69*	1398	20,95	23,65	0,89
1245	9,50	13,30	0,71	1401	23,90	27,95	0,86
1249	17,00	22,75	0,75	1403	10,60	12,60	0,84
1250	9,90	13,30	0,74	1448	17,35	18,85	0,92
1251	16,20	22,50	0,72	1450	18,10	19,50	0,93
1265	9,05	12,45	0,73	1498	17,80	18,10	0,98
1291	11,25	15,45	0,73				

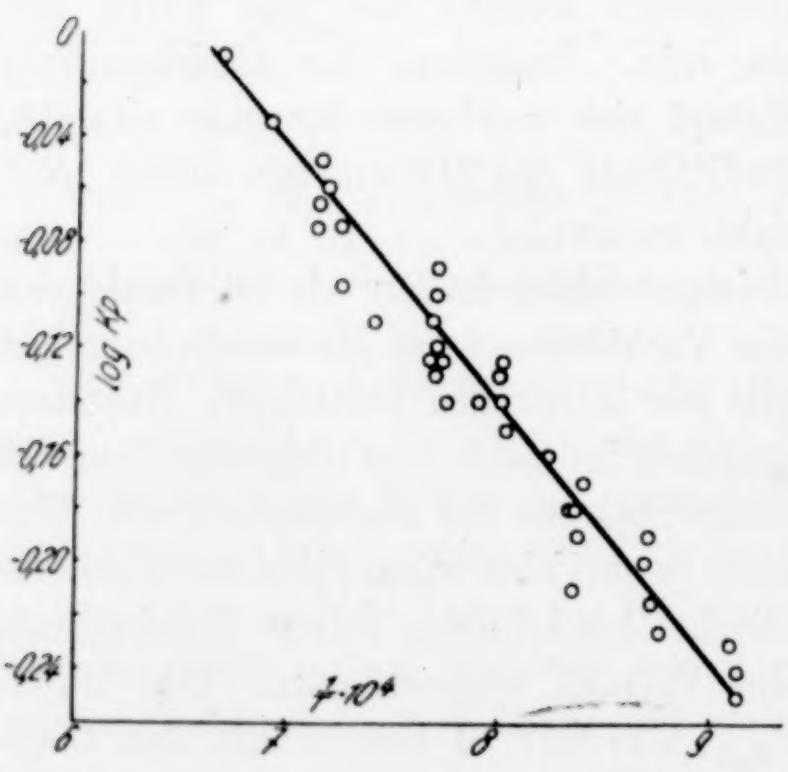


Fig. 2

Die nach den ersten Oxydationsversuchen (Reaktion zwischen Wasserdampf und metallischem Eisen) berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante sind in Tabelle 1 mit einem Stern (*) bezeichnet. Die übrigen Daten entstammen Versuchen, in deren Verläufe eine Reduktion mit Wasserdampf des bereits früher bei etwa 50—100° niedrigeren Temperaturen oxydierten Eisens stattfand.

Die in vergrößertem Maßstabe in Fig. 2 graphisch wiedergegebenen Versuchsergebnisse weisen nur geringfügige Abweichungen vom Mittelwert (vgl. Tabelle 2) auf, die auf die in verschiedenen Versuchen nicht gleichen Mengen des im Eisen gelösten Sauerstoffes zurückzuführen sind. Da die Löslichkeit von Sauerstoff im Eisen bei unseren Versuchstemperaturen nach KRINGS und KEMPKENS¹⁾ nicht 0,1% übertrifft, so sind auch unsere Schwankungen unbedeutend und alle Daten infolgedessen auf den Bodenkörper Eisen-Eisenoxydul zu beziehen.

Tabelle 2

Mittelwerte von $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, graphisch ermittelt auf Grund unserer Versuchsergebnisse

T	$\lg K$	K	T	$\lg K$	K
1123	-0,23	0,589	1373	-0,072	0,847
1173	-0,192	0,643	1423	-0,048	0,895
1223	-0,159	0,694	1473	-0,024	0,946
1273	-0,130	0,741	1498	-0,012	0,973
1323	-0,099	0,796			

In Fig. 3 werden unsere K_p -Werte denjenigen anderer Forscher gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, daß der zu hohe Grad der Reduktion von FeO in den Versuchen von WÖHLER und GÜNTHER²⁾, SCHREINER und GRIMMES³⁾ und anderer (vgl. die Beschriftung des Diagramms) in der Tat ein Ergebnis der thermischen Diffusion zu sein scheint.

Die Daten von KRINGS und KEMPKENS scheinen die richtigsten zu sein, da diese Verfasser die Zusammensetzung des Bodenkörpers dauernd überwacht haben;

ihre Werte stimmen mit den nach unseren Ergebnissen extrapolierten Werten für niedrigere Temperaturen gut überein.

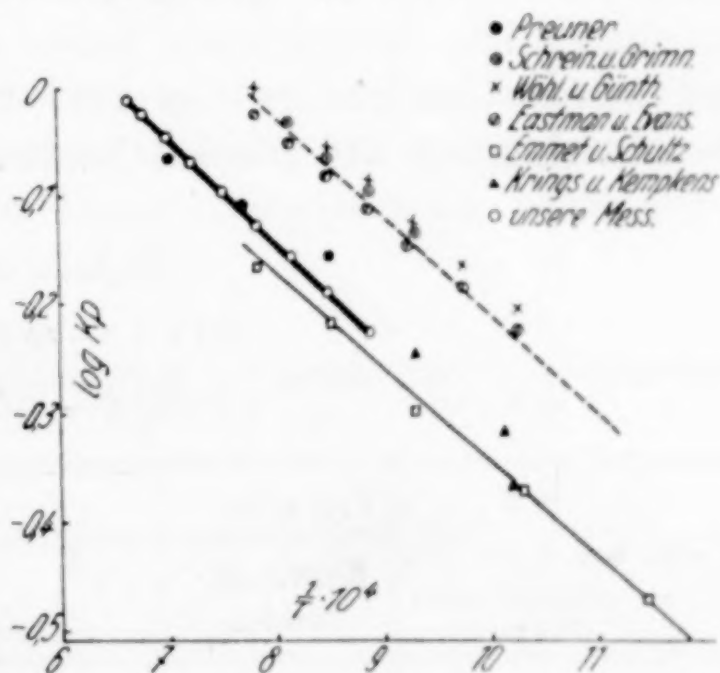


Fig. 3

¹⁾ W. KRINGS u. J. KEMPKENS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 225. 190 (1930), 313.

²⁾ Z. WÖHLER u. R. GÜNTHER, Z. Elektrochem. 29 (1923), 276.

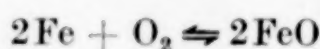
³⁾ W. SCHREINER u. R. GRIMMES, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 311.

Die in der bereits mehrfach zitierten Arbeit von EMMETT und SHULTZ veröffentlichten Daten nähern sich den unseren, scheinen aber etwas niedriger zu sein als die richtigen Reduktionswerte. Es ist schwierig, die Ursachen dieser unbedeutenden Erniedrigung der Werte zu erklären: die Arbeit von EMMETT und SHULTZ ist eine hervorragende experimentelle Untersuchung, die Verfasser hatten aber nicht die Möglichkeit, so genaue Messungen direkt in der erhitzten Zone auszuführen, wie wir es in unseren Versuchen tun konnten.

Es ist noch auf die soeben erschienene Arbeit von JOMINY und MURPHY¹⁾ hinzuweisen, die zu schwankenden Werten gelangt sind. Das von diesen Verfassern benutzte Verfahren beruhte auf dem Erhitzen einer Eiseneinwaage in einer Wasserdampfatosphäre, dem nachfolgenden Abschrecken der ersteren durch Einwerfen in Wasser und dem Vergleich ihres Gewichtes vor und nach dem Versuche. Es konnte naturgemäß keine ausreichend genauen Schätzungen des Gleichgewichtes ergeben; es behält aber für den Metallurgen den Wert einer Untersuchung der Abschreckungsbedingungen.

Eine thermodynamische Behandlung der Versuchsergebnisse kann nicht besonders umfangreich sein, da die Entropie von FeO unbekannt ist. Infolgedessen haben wir uns auf eine Berechnung des Dissoziationsdruckes von FeO beschränkt (Tabelle 3). Unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstante des Wassers und der

Tabelle 3



$$\lg K_p = -\frac{29078}{T} + 3,5 \lg T - 0,00165 (T - 600) - 1,68$$

<i>T</i> abs.	$\lg K_p = \lg P_{\text{O}_2} \text{ atm.}$		Δ	$\Delta \%$	P_{O_2} Ber. nach den angegebenen Formeln	P_{O_2} Exper. ge- funden
	ber. nach den angegebenen Formeln	Exper. ge- funden				
1123	— 17,763	— 17,803	— 0,040	0,23	$1,73 \cdot 10^{-18}$	$1,57 \cdot 10^{-18}$
1173	— 16,642	— 16,639	+ 0,003	0,02	$2,28 \cdot 10^{-17}$	$2,30 \cdot 10^{-17}$
1223	— 15,678	— 15,664	+ 0,014	0,09	$2,10 \cdot 10^{-16}$	$2,17 \cdot 10^{-16}$
1273	— 14,870	— 14,768	+ 0,102	0,68	$1,35 \cdot 10^{-15}$	$1,70 \cdot 10^{-15}$
1323	— 13,923	— 13,932	— 0,009	0,06	$1,19 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-14}$
1373	— 13,155	— 13,156	— 0,001	0,01	$7,00 \cdot 10^{-14}$	$6,98 \cdot 10^{-14}$
1423	— 12,438	— 12,449	— 0,011	0,09	$3,65 \cdot 10^{-13}$	$3,56 \cdot 10^{-13}$
1473	— 11,770	— 11,764	+ 0,006	0,05	$1,70 \cdot 10^{-12}$	$1,72 \cdot 10^{-12}$

¹⁾ W. JOMINY u. D. MURPHY, Ind. Eng. Chem. **23** (1931), 384.

Methode von TIGERSHIÖLD folgend, gelangten wir zu der nachstehenden halbempirischen Formel

$$\lg P_{O_2} = - \frac{29078}{T} + 3,5 \lg T - 0,00165(T - 600) - 1,68,$$

die, wie aus den Spalten 5 und 6 der Tabelle 3 zu sehen ist, mit unseren Versuchsergebnissen im Temperaturbereiche zwischen 850° und 1200°C mit einer Genauigkeit von Prozentbruchteilen übereinstimmt.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Nachteile der früheren experimentellen Untersuchungen des Gleichgewichtes zwischen Wasserdampf und Eisen kritisch besprochen.

2. Es wurde über ein von diesen Nachteilen freies neues Verfahren und die mit Hilfe desselben ausgeführten Versuche im Temperaturbereiche von 850—1225° C berichtet.

3. Es wurde die Richtigkeit der Arbeiten von KRINGS und KEMPKENS bei niedrigen Temperaturen und teilweise auch der von EMMETT und SHULTZ nachgewiesen; eine genaue Untersuchung der in Frage kommenden Reaktion ist auf einen höheren Temperaturbereich ausgedehnt worden, als dies in den früheren Untersuchungen geschehen ist.

4. Nach den Versuchsergebnissen wurde die Dissoziationsspannung des Eisenoxyduls berechnet und eine Formel vorgeschlagen, die den Temperaturverlauf der Dissoziationsspannung befriedigend wiedergibt.

Moskau, Physikalisch-Chemisches Laboratorium des Instituts für angewandte Mineralogie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1934.

Zur Kenntnis der basischen Salze. 4.¹⁾**Über Löslichkeit von Hydroxyden in ihren Salzlösungen**

VON ERICH HAYEK

Es sind einige Metallsalze bekannt, deren wäßrige Lösungen die Fähigkeit haben, das entsprechende Metalloxyd zu lösen. So beruht die Verwendung des Zinkchlorides als Lötlösung auf seinem Vermögen, bestimmte Oxyde aufzunehmen, und eine Lösung von Bleioxyd in Bleiacetat ist als Bleiessig Ausgangsprodukt für die Herstellung von Bleifarben. Die Frage nach der Ursache der hier auftretenden Lösungsvorgänge wird meist beantwortet mit dem Hinweis auf die Bildung löslicher basischer Salze. Es ist aber nichts bekannt über die Zusammensetzung der entstehenden basischen Ionen oder Molekel und darüber, welche Kationen und Anionen überhaupt zur Bildung solcher Lösungen befähigt sind. Denn der normalerweise eintretende Vorgang bei der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen einem basischen Salz und Wasser ist folgender: Das basische Salz, welches gegen Wasser nicht stabil ist, wird hydrolysiert unter Bildung von praktisch unlöslichem Hydroxyd und Neutralsalz, welches in Lösung geht, solange bis eine Gleichgewichtskonzentration erreicht ist, bei welcher Hydroxyd und basisches Salz gleichzeitig als Bodenkörper stabil sind. Diese Gleichgewichtskonzentration ist meistens sehr niedrig, jedenfalls sind in der Gleichgewichtslösung praktisch äquivalente Mengen Metall und Säurerest enthalten.

Es handelt sich im folgenden also nicht darum, Stabilitätsgebiete der basischen Salze nach der Phasenregel zu bestimmen, wie dies schon früher geschehen ist²⁾, sondern darum, allgemein zu zeigen, welche Metallsalze überhaupt befähigt sind, „basische Lösungen“ zu bilden, d. h. solche, die mehr Äquivalente Metall als Säurerest enthalten, und wie hoch dieses Verhältnis gesteigert werden kann. Dies wird am Beispiel des Bleies gezeigt werden.

¹⁾ 3. E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1934), 315.

²⁾ E. HAYEK, l. c. und **207** (1932), 41.

Es schien zunächst wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang der Hydroxydlöslichkeit mit den sauren Eigenschaften der Metallsalzlösungen besteht, die nach MEERWEIN¹⁾ z. B. bei einer ZnCl_2 -Lösung von 11 Mol im Liter einer 1 n-Salzsäure gleichkommen, indem das Oxyd von der Aquosäure gelöst wird unter Salzbildung: $[\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2]\text{H}_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2 = [\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2]\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Es wurde deshalb die Löslichkeit der Oxyde zweiwertiger Metalle in ihren Chloridlösungen untersucht. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 1, in welcher die Salze nach den sauren Eigenschaften der Lösungen (nach REIFF)²⁾ angeordnet sind, und die gelöste Oxydmenge, ausgedrückt in Prozenten der Molarität der Lösung, eingetragen ist. Die Bestimmungen sind bei 100° ausgeführt, um hohe Löslichkeit und rasche Gleichgewichtseinstellung zu erzielen, Bodenkörper sind in den konzentrierten Lösungen meist wohldefinierte kristallisierte basische Salze, wie früher³⁾ nachgewiesen wurde.

Tabelle 1

Salz	pH in 3 n-Lösung	% Hydroxyd gelöst			
		7 n	10 n	13 n	16 n
CuCl_2	—0,5	0,5	1,8	2,5	—
HgCl_2	(0,6 n 3,4)	0,0	—	—	—
ZnCl_2	3,2	6,0	8,8	12,3	9,0
CdCl_2	4,0	—	0,6	—	—
MnCl_2	4,2	—	0,4	—	—
NiCl_2	4,5	—	0,5	—	—
MgCl_2	4,8	1,0	1,4	0,6	—
SnCl_2	ca. 5,0	4,4	6,9	8,9	11,0
CaCl_2	5,2	0,6	0,6	—	—

Die erwartete Übereinstimmung zwischen den sauren Eigenschaften der Salzlösungen und der Hydroxydlöslichkeit besteht nicht. CuO wird weniger gelöst als ZnO , obwohl CuCl_2 am weitaus stärksten sauer reagiert. Beim Magnesiumchlorid werden zunächst größere Mengen Oxyd aufgenommen, die nach einiger Zeit in Gelform wieder ausfallen, nur ein kleiner Rest bleibt gelöst. Hier spielt die kolloidale Löslichkeit eine große Rolle und auch bei Cd , Mn und Ni ist nicht sicher, welcher Bruchteil diese Ursache hat. Besonders stark fällt Zinn heraus. Eine Messung der (H') liegt nicht vor und ist wegen der leichten Oxydierbarkeit der SnCl_2 -Lösung, welche ein starkes

¹⁾ H. MEERWEIN, Lieb. Ann. 455 (1927), 227.

²⁾ F. REIFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 321.

³⁾ E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933), 241.

Abfallen des p_H zur Folge hat, experimentell sehr schwierig durchführbar. Man kann aber nach REIFF¹⁾ auf Grund der Kenntnis der Ionisierungsspannung und des Ionenradius eine sichere Voraussage machen. Die erstere ist für den Übergang $\text{Sn} \dots \text{Sn}^{++}$ mit 22 Volt ziemlich niedrig (27 Volt bei Zn). Der Ionenradius ist nicht bekannt, er kann im Vergleich mit den Radien des 2- und 4-wertigen Bleis und wegen der Mischkristallbildung mit basischen Zn-Salzen zu 1,1 angesetzt werden. Auf Grund dieser Zahlen ist für 3 n- SnCl_2 -Lösung $p_H = 5,0$ zu setzen. Die Hydroxydlöslichkeit kommt aber der des Zinksalzes gleich.

Trotz dieses negativen Ergebnisses gibt Tabelle 1 einen Anhaltspunkt für die Erklärung des Lösungsvorganges. Es zeigt sich nämlich, daß alle in ihren Salzlösungen löslichen Oxyde amphoteren Charakter haben. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sind gut löslich und typisch amphoter, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ beides weniger stark. Bei allen anderen angeführten Metallen trifft beides nicht zu. Über Berylliumchlorid sind Messungen bekannt²⁾, aus welchen hervorgeht, daß mindestens 1,76 Mol BeO auf 1 Mol BeCl_2 in Lösungen zwischen 0,05 n und 4,2 n sich auflösen. Es zeigen also auch verdünnte Lösungen eine ganz bedeutende Löslichkeit von 176% gegen 12% beim ZnO . Vom Blei sind eigene Messungsergebnisse (bei 100%) auf Tabelle 2 verzeichnet. Hier ist die Normalität der Ausgangslösung angegeben, zu der verschiedenfach äquivalente Mengen PbO zugefügt wurden, um die günstigsten Bedingungen für ein Löslichkeitsmaximum festzustellen. Messungen bei höheren Konzentrationen führen zu breiigen Massen, bei denen eine Gleichgewichtseinstellung nicht mehr gewährleistet ist. Es zeigt sich, daß in der Zusammensetzung der Lösung das Molverhältnis 1 : 2 eine gewisse Bevorzugung erfährt, aber auch weit überschritten wird. Diese hohen Löslichkeiten schließen die Erklärung des Lösungsvorganges im allgemeinen durch Bildung von Molekeln $\text{MeX}(\text{OH})$ aus. Von allen löslichen basischen Salzen scheint nur $\text{Hg}(\text{OH})\text{CN}$ nach Überführungsmessungen³⁾ in HgCN^+ und $(\text{OH})^-$ zu dissoziieren. Da das neutrale $\text{Hg}(\text{CN})_2$ aber bekanntlich beinahe nicht dissoziiert ist, läßt sich dieses Salz mit den untersuchten normalen nicht vergleichen.

Die Tatsache, daß alle in ihren Salzlösungen löslichen Hydroxyde amphoteren Charakter haben, legt folgende Erklärung nahe. Die

¹⁾ F. REIFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 321.

²⁾ N. V. SIDGWICK u. N. B. LEWIS, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1287.

³⁾ V. BORELLI, Gazz. chim. it. **38**, I (1908), 361.

amphoteren Hydroxyde sind schwache Basen und als solche zum großen Teil undissoziiert oder nur teilweise dissoziiert gelöst. Diese Gruppen besitzen ein großes Dipolmoment, da das Moment der Hydroxylgruppe durch die deformierende Wirkung des Kations noch verstärkt wird. Diese Dipole werden an das Metallion angelagert und wir erhalten so Kationen von der Formel $[\text{Me}\{\text{Me}(\text{OH})_2\}_x]^{++}$, entsprechend den ol-Formeln von WERNER für die kristallisierten Verbindungen. An kleine und stark polarisierende Ionen (Be bzw. Pb) ist die Anlagerung besonders fest.

Tabelle 2

Normalität der Ausgangslösung	Zugefügt Äq. PbO	Pb(ClO ₄) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Pb(ac) ₂
		lösen ‰ PbO		
0,16	4	272	202	272
0,30	4	223	199	242
0,60	2	198	144	157
	3	—	163	227
	4	197	184	—
	5	—	180	—
	2	197	141	—
1,20	2	197	141	—
1,80	1	86	—	94
	2	—	135	—

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Be und Pb einerseits und Sn und Zn andererseits scheint darin zu bestehen, daß die letzteren nur in konzentrierter Lösung große Mengen von Oxyd aufnehmen, die ersteren am stärksten in verdünnter. Die Ursache liegt darin, daß die Hydroxyde der letzteren stärkere Basen sind und nur durch die Massenwirkung der Metallionen in den konzentrierteren Lösungen größere Mengen von undissoziiertem Hydroxyd vorhanden sind. Die Schwäche der Base ist ebensowenig für die Löslichkeit des Hydroxydes in seiner Salzlösung maßgebend, wie für den amphoteren Charakter. Hierfür ist das Quecksilber ein Beispiel, welches auch als leicht lösliches, stark sauer reagierendes Perchlorat nicht die Fähigkeit hat, Oxyd zu lösen.

Das Anion hat im allgemeinen einen sehr großen Einfluß auf die Löslichkeit. Vor allem muß das Salz in Wasser gut löslich sein, Bleichlorid vermag z. B. keine basischen Lösungen zu bilden. Dann wirken große einwertige Anionen günstig, die ja allgemein komplexe Kationen stabilisieren. Bei Zinksalzen nimmt nach Messungen von FEITKNECHT¹⁾, die einen andern Zweck verfolgten, die Löslichkeit

¹⁾ W. FEITKNECHT, Helv. chim. acta 13 (1930), 22.

des Oxyds vom Sulfat über Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid zu, bei den Halogenen etwa im Verhältnis 1:2:3. Das Acetat löst nach meinen Messungen etwa viermal so viel als das Chlorid. Das Zinkperchlorat vermag hingegen nur etwa 1% aufzunehmen, neben der Größe des Anions spielt auch die Polarisierbarkeit eine große Rolle, welche hier fehlt.

Die hier entwickelten Anschauungen lassen sich auf die Löslichkeit der Hydroxyde der 3-wertigen Metalle in ihren Salzlösungen nicht übertragen. Bei diesen ist vor allem die kolloidale Löslichkeit wichtig, wie schon die klassischen Versuche von GRAHAM über Peptisation von Aluminium- und Chromoxyd in den Chloridlösungen gezeigt haben. Daß auch echte Löslichkeit eintritt, wurde in jüngster Zeit bewiesen¹⁾, sie scheint auf der Bildung von Ionen MeO^+ zu beruhen.

Zusammenfassend kann man also nur von den 2-wertigen Hydroxyden sagen, daß alle diejenigen von ihren Salzlösungen gelöst werden, welche amphoteren Charakter haben, und nur diese. Es bilden sich komplexe Kationen durch Anlagerung der ein großes Dipolmoment besitzenden Hydroxydmolekel an das Metallion. Große und polarisierbare Anionen begünstigen diese Komplexbildung.

¹⁾ G. JANDER u. A. WINKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1930), 270. W. D. TREADWELL, Helv. chim. acta **15** (1933), 980.

Wien, 1. Chemisches Laboratorium der Universität, anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1934.

Über die Reduzierbarkeit der Oxyde der Erdalkalimetalle, einschließlich des Berylliums

VON W. KROLL

Unsere Kenntnisse über die Reduzierbarkeit der Erdalkalimetalle aus ihrer Oxydform beruhen im wesentlichen auf den Angaben über die Bildungswärme dieser Oxyde. Dieselben wurden in der Zahlentafel Nr. 1 zusammengestellt aus den International Critical Tables und aus LANDOLT-BÖRNSTEIN (Tabelle 1). Die Berufung auf

Tabelle 1

Bildungswärmen per 1 Atom O bezogen auf Zimmertemperatur.

	I	II		I	II
$\frac{1}{2}\text{ThO}_2$. .	163,0	165,3	$\frac{1}{2}\text{UO}_2$. .		128,3
CaO . . .	151,9	151,5	$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$. .	126,9	133,1
$\frac{1}{3}\text{La}_2\text{O}_3$. .	148,1	152,3	$\frac{1}{2}\text{CeO}_2$. .	112,3	117,4
MgO . . .	143,9	145,7	$\frac{1}{2}\text{TiO}_2$. .	109,3	108,7
SrO . . .	141,7	140,7	$\frac{1}{2}\text{SiO}_2$. .	102,0	100,6
BeO . . .	135,9	141,2	Na_2O . . .	100,7	99,1
BaO . . .	133,4	133,1	$\frac{1}{2}\text{MoO}_2$. .	71,4	65,7
$\frac{1}{2}\text{ZrO}_2$. .	132,2		$\frac{1}{3}\text{WO}_3$. .	65,4	63,1

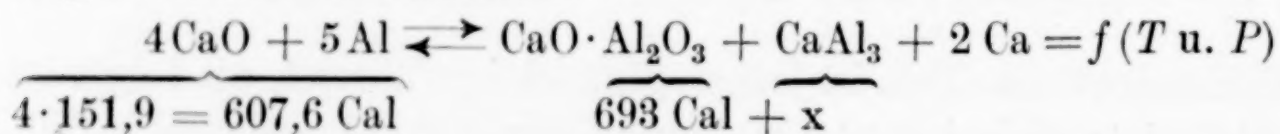
I = LANDOLT-BÖRNSTEIN.

II = International Critical Tables.

die Bildungswärme allein ist jedoch gänzlich irreführend, wie folgendes Beispiel zeigt: diejenige von CaO beträgt etwa 152 Cal, während $\frac{1}{2}\text{SiO}_2$ den Wert von etwa 102 ergibt. Mithin müßte es unmöglich sein, mit Hilfe von Si, CaO zu reduzieren, was jedoch bei Anwendung eines guten Vakuums ohne weiteres gelingt. Wenn man sich also auf die nur für Zimmertemperatur gültigen Bildungswärmen beziehen will, so ist außerdem noch eine genaue Kenntnis von Druck und Temperatur erforderlich. Dies gilt sowohl für das Reduktionsmittel, als wie für das zu reduzierende Metall. Kommt man bei einem thermischen Prozeß mit der Arbeitstemperatur oberhalb des Verflüchtigungspunktes eines der an der Reaktion beteiligten Metalle, so besteht große Gefahr, daß dasselbe aus dem Einwirkungsbereich dampfförmig entweicht, was eine Funktion von Druck und Temperatur ist. Unter Anwendung eines guten Vakuums reduziert man bekanntlich die Erd-

alkalimetalle Ca, Ba, Sr und Mg mit den Reduktionsmitteln Be, Al, Zr und Si. Es wird sogar eine Reduktionswirkung an MgO bei Anwendung von Mo und W beobachtet, und dieses Verfahren wurde direkt zur Darstellung von Mg vorgeschlagen¹⁾.

Die Beobachtung der Druck- und Temperaturverhältnisse allein genügt jedoch nicht, um die Reduktion gewisser, sehr exothermer Oxyde, beispielsweise durch Al, zu erklären. Die Bildung von Legierungen kann in solchen Fällen als äquivalent für die Anwendung eines Unterdruckes gelten. In dieser Weise kann man bequem Legierungen des Al mit Ca oder Ba herstellen. Man verwendet bei dieser Umsetzung Flußmittel, wie Kryolith, Fluoride der Erdalkalimetalle, die Al_2O_3 lösen, oder Chloride²⁾. Die Legierungen können im Falle des Ba sehr hochprozentig ausfallen (bis zu 80% Ba), wenn man zur Steigerung der Temperatur von BaO_2 ausgeht. Die durch Reduktion von CaO gewonnenen Al-Ca-Legierungen lassen sich gegen Pb unter Bildung von CaPb_3 umsetzen, wobei Al wiedergewonnen wird (l. c.). Das anwesende Al wirkt in diesen Fällen nicht nur im Sinne eines guten Vakuums, indem es die gebildeten Metallteilchen löst, sondern es kommt noch zur Ausbildung exothermer intermetallischer Verbindungen, die den Vorgang zugunsten der Erdalkalimetallabscheidung entscheiden. Als weitere Nebenreaktion ist die Aluminatbildung zu berücksichtigen, die in derselben Richtung wirksam ist. Diese Umstände allein lassen es erklärlich erscheinen, daß man CaO mit Al reduzieren kann. Die Gleichgewichtsreaktion läßt sich demgemäß folgendermaßen anschreiben:



Wir sehen hieraus, daß unter Hinzuziehen der Bildungswärmen für Aluminat und intermetallische Verbindung sehr wohl das Gleichgewicht zur Seite der Ca-Seite neigen kann. Daß im Falle der Reduktion des Ba durch Al oder Si tatsächlich die Aluminat- oder Silikatbildung ausschlaggebend ist, geht insbesondere aus den Untersuchungen von GUNTZ und MATIGNON hervor [³⁾ und ⁴⁾].

¹⁾ WARTENBERG und MÖHL, Z. phys. Chem. **128** (1927), 439.

²⁾ Dissertation ALBERTI-Darmstadt: System Al-Ba. Vgl. auch: Britische Patentschrift 403120 „KIRSEBOM-Process for the Production of Alloys of the Alkaline Earth Metals with Lead or other Metals“.

³⁾ A. GUNTZ, Chimie et Industrie, Sondernummer 1929, 461 C (461).

⁴⁾ C. MATIGNON, Compt. rend. **156** (1913), 1378. Vgl. auch GMELIN-KRAUT, Band Barium und Strontium.

Die von BURGER¹⁾ beschriebenen Reaktionen des Ca lassen sich nach diesen Gesichtspunkten nunmehr restlos erklären. Besondere Wichtigkeit muß in der Arbeit von BURGER dem Druck beigemessen werden.

Eine besondere Stelle nimmt deswegen das Be ein, dessen Dampfdruck bekanntlich wesentlich unter demjenigen der übrigen Erdalkalimetalle liegt. Trotzdem bei der Verbrennung von Ca in O_2 151,9 Cal frei werden gegen 135,9 für BeO, ist die Reduktion des BeO durch Ca sehr unvollständig, weil das Ca bei der erforderlichen Temperatur dampfförmig entweicht²⁾. Es sind zwar Verfahren angegeben worden, um BeO mit Hilfe von Ca zu reduzieren³⁾. Eine Nachprüfung derselben hat jedoch den Beweis geliefert, daß ohne Anwendung von solchen Mitteln, die den Dampfdruck des Erdalkalimetalles heruntersetzen, eine Reduktion von BeO nur in sehr bescheidenem Umfang möglich ist. Als solches dampfdruckerniedrigendes Mittel gilt vor allem Al oder seine Mischung mit Erdalkalimetalloxyden oder Superoxyden. In dieser Weise wird das Erdalkalimetall stabilisiert, und es kann über seinen normalen Dampfdruck erhitzt werden, ohne dampfförmig zu entweichen, so daß die Reaktionstemperatur ohne weiteres erreicht wird. Nach diesem Verfahren arbeitet FITZPATRICK⁴⁾ [vgl. auch MERCK⁵⁾], der die Umsetzung von BeO gegen Al zur Erzielung leichtflüssiger Schlacken in Anwesenheit von BaO_2 vornimmt. Allerdings sind die von FITZPATRICK angegebenen Werte für Be (bis zu 69% in der Legierung) infolge schwieriger Bemusterung sicherlich viel zu hoch. Eine Nachprüfung dieser Arbeitsweise, bei welcher BaO oder BaO_2 mit Al in Anwesenheit von Fe im Hochfrequenzofen umgesetzt wurde, lieferte einen Regulus mit 0,67% Be, was einem Nutzeffekt von 3,7% auf Al bezogen, entspricht. Reines Al reduziert BeO nur zum allergeringsten Maße. Siedendes Al, das eine Stunde lang im Hochvakuum bei etwa 1600° auf BeO einwirken konnte, nahm nur 0,09% Be auf. Es muß also immer wieder betont werden, daß die Reduktion von BeO durch Al allein so gering ist, daß sie praktisch

¹⁾ BURGER, Dissertation „Reduktionen durch Calcium“.

²⁾ KROLL, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem SIEMENS-Konzern 11, Heft 2, 88.

³⁾ Patentschrift: Amerika 1945565 „POKORNY & SCHNEIDER-Process of Producing Heavy Metal Be-Alloys“.

⁴⁾ FITZPATRICK, Chemical Trade Journal and Chemical Engineer „Be-Metal from the Oxide“-Experiments on the Al-reduction Process.

⁵⁾ D. P. MERCK 410563 (1923).

ohne Bedeutung bleibt, während die Erdalkalimetalle speziell in Anwesenheit von Al oder, was auf dasselbe herauskommt, Mischungen von Al mit Erdalkalimetalloxyden und BeO zu einer teilweisen Reduktion des Be verwendet werden können. Hierbei entstehen stets Legierungen mit geringem Be-Gehalt.

Zusammenfassend kann also bemerkt werden, daß die Erdalkalimetalle nur dann stärkere Reduktionsmittel sind als Al oder Si, wenn Druck und Temperatur so eingestellt sind, daß eine Verflüchtigung des Erdalkalimetalles nicht stattfindet. Der Wert der Erdalkalimetalle bei thermischen Umsetzungen ist demnach ein sehr beschränkter, wenn nicht für eine Herabsetzung des Dampfdruckes in irgendeiner Weise gesorgt wird. In den meisten Fällen übertrifft darum die Reduktionswirkung des Al, ja selbst des Si, diejenige der Erdalkalimetalle Ca, Ba, Sr und Mg. Dies erklärt auch die besonders hohe Reduktionskraft des wenig flüchtigen Be, das als Desoxydationsmittel für Metallbäder wohl alle bekannten Elemente, einschließlich des Al, mit Ausnahme vielleicht des Th, übertrifft. Da die Verhältnisse im System Erdalkalimetall-Schwefel ähnlich sind, ist es auch verständlich, daß das Be als Entschwefelungsmittel bei Stahl, Nickel und Kupfer besonders wirksam ist.

Nachtrag: Bei Drucklegung erschien die Arbeit von NEUMANN, KRÖGER und KUNZ in der Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 379, aus welcher folgende neue Bildungswärmen entnommen werden können:

BeO	145,3	$\frac{1}{2}\text{TiO}_2$	112,6
$\frac{1}{2}\text{ZrO}_2$	129,1	$\frac{1}{3}\text{MoO}_3$	60,1

Dies ändert nichts an obigen Ausführungen.

Luxemburg, 4. Juni 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1934.

Die reversible Sorption von Gasen durch einige Alkalibenzolsulfonate

VON WILLY LANGE

Mit 4 Figuren im Text

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß entwässertes Kaliumbenzolsulfonat alle zur Untersuchung gelangten Gase und Dämpfe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur reversibel sorbiert. Bei vollständiger Absättigung des Sorbens besteht zwischen den molaren Mengen des Sorptivs und des Salzes ein einfaches ganzzahliges Verhältnis. Dabei ist zwischen Maximalsorption und Sorptivvolumen eine Beziehung dahingehend festzustellen, daß 1 Mol $K[C_6H_5SO_3]$ ungefähr $6,8 \text{ cm}^3$ des verfestigten Sorptivs vom Nullpunktsvolumen binden kann. Die Sorption folgt im allgemeinen mit aller Strenge einer Isothermengleichung. Sie beruht anscheinend darauf, daß das Kaliumbenzolsulfonat über eine innere Oberfläche verfügt, an der eine Adsorption von Gasen wie an echten Oberflächen erfolgt. Hinsichtlich der weiteren Ergebnisse muß auf die genannte Arbeit verwiesen werden.

A. Sorptionsversuche mit den verschiedenen Alkalibenzolsulfonaten

Kaliumbenzolsulfonat nimmt eine Sonderstellung ein, da es als einziges Salz alle möglichen Gase und Dämpfe zu binden vermag. Versuche, weitere einfache anorganische oder organische Salze mit dieser Eigenschaft aufzufinden, waren vergeblich. Auch die Homologen der Benzolsulfosäure bilden Alkaliverbindungen, welche keine Sorptionsfähigkeit besitzen. Es war nun von einigem Interesse, festzustellen, ob noch andere Salze der Benzolsulfosäure außer der Kaliumverbindung imstande sind, Gase aufzunehmen.

Zur Durchführung der Versuche wurden die Salze — wie früher bei $K[C_6H_5SO_3]$ beschrieben — oftmals aus Wasser umkristallisiert und dann im Hochvakuum über P_2O_5 bei 200° entwässert. Auch die Messungen wurden bei 0° in der angegebenen Weise durchgeführt. Man stellte dabei fest, daß sich die Alkalibenzolsulfonate in zwei Gruppen von vollkommen verschiedenartigem Verhalten einteilen lassen.

¹⁾ W. LANGE u. G. V. KRUEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 49.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 219.

I. Nichtsorbierende Salze**a) Lithiumbenzolsulfonat**

Die Verbindung ist wie alle Alkalibenzolsulfonate in Wasser sehr leicht löslich¹⁾. Sie kristallisiert in langen dünnen Nadeln, die nach mehrtägigem Stehen an der Luft bei 18° unverwittet scheinen und die Zusammensetzung eines Dihydrats $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen (gef. 18,09%, ber. 18,01% H_2O). Wird das Salz aber einen Tag lang bei 30° an der Luft aufbewahrt, so wird die genaue Zusammensetzung eines Monohydrats erreicht (gef. 9,91%, ber. 9,90% H_2O). Das bei 200° vollständig entwässerte Salz ist — wie auch die folgenden Verbindungen — außerstande, Gase in entsprechender Weise wie das Kaliumsalz zu sorbieren. Natürlich werden wegen der feinen Aufteilung des Salzes rein oberflächlich kleinste Gasmengen gebunden, wie es ja bei allen Stoffen zu beobachten ist.

b) Natriumbenzolsulfonat

Die lufttrockene Verbindung ist ein Monohydrat $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gef. 9,16%, ber. 9,09% H_2O)²⁾.

c) Ammoniumbenzolsulfonat

Das Salz $\text{NH}_4[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]$ enthält kein Kristallwasser³⁾.

II. Sorbierende Salze**a) Kaliumbenzolsulfonat**

Die Verbindung $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zeigt nach dem Entwässern das früher eingehend geschilderte Verhalten.

b) Rubidiumbenzolsulfonat

Man erhält das Salz aus der Lösung ebenfalls als $\frac{1}{2}$ -Hydrat $\text{Rb}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (gef. 3,70%, ber. 3,58% H_2O). In entwässertem Zustand sorbiert es wie die anderen in diese Gruppe gehörenden Verbindungen alle untersuchten Gase. Zur näheren Kennzeichnung wurden mit CO_2 und CH_3Cl die 0°-Isothermen aufgenommen.

¹⁾ T. H. NORTON, Journ. Am. chem. Soc. **19** (1897), 838.

²⁾ P. GROTH, Chem. Kristallographie **4** (1917), 298.

³⁾ T. H. NORTON, Journ. Am. chem. Soc. **19** (1897), 837; W. AUTENRIETH u. R. BERNHEIM, Ber. **37** (1904), 3804; H. STEINMETZ, Z. Kristallogr. **53** (1914), 465; P. GROTH, Chem. Kristallographie **4** (1917), 297.

Um zu prüfen, ob die früher aufgestellte und am Kaliumbenzolsulfonat bestens bestätigte Isothermengleichung

$$c = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot p}{1 + \beta \cdot p}$$

auch für die Rubidium- und Cäsiumsalze gilt, wurden die aus den Versuchsergebnissen errechneten Verhältnisse von $c/p:c$ in ein Koordinatensystem eingetragen (Fig. 1—4). Aus diesem wurden die Konstanten α und β ermittelt, und mit deren Hilfe wurde für jeden Druck die zu bindende Molmenge Gas errechnet. Dabei bedeuten c die beim jeweiligen Druck p (in mm Hg) pro Mol Salz gebundene Molmenge Gas und c_1 die errechnete Gasmenge; α gibt an, wieviel Mole Gas im Maximum von einem Mol Salz aufgenommen werden. Wenn die Isothermengleichung die Sorption des Gases richtig wiedergibt, dann müssen die aus den Versuchen gewonnenen Punkte im $c/p:c$ -Diagramm auf einer Geraden liegen.

Für die Messungen wurden 1,7987 g $\text{Rb}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]$ angewandt.

1. Kohlendioxyd

Tabelle 1

Sorptionsdruckisotherme bei 0° (Fig. 1)

Druck in mm Hg p	Aufgenommen CO_2		$\alpha \cdot \beta = 0,000249$ $\beta = 0,000996$ $\alpha = 0,250$ c_1
	in cm^3	in Mol pro Mol Salz c	
57,0	2,16	0,013	0,013
406,3	11,95	0,072	0,072
444,8	12,70	0,077	0,077
616,7	15,88	0,096	0,095
755,0	17,69	0,107	0,107
968,2	20,19	0,122	0,123

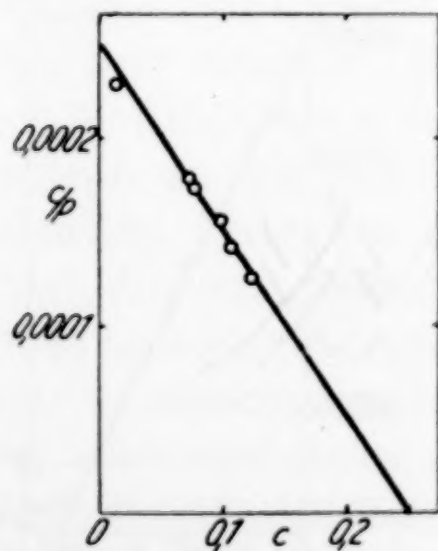


Fig. 1. 0°-Isotherme des Kohlendioxyds mit Rubidiumbenzolsulfonat im $c/p:c$ -Diagramm

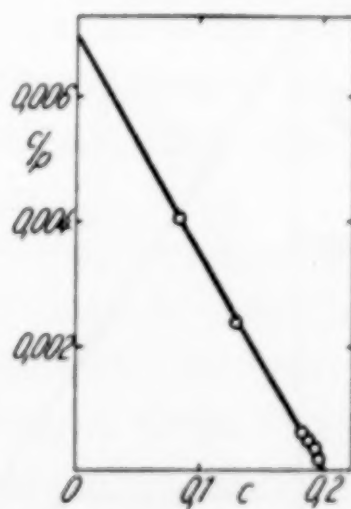


Fig. 2. 0°-Isotherme des Methylchlorids mit Rubidiumbenzolsulfonat im $c/p:c$ -Diagramm

2. Methylchlorid

Tabelle 2

Sorptionsdruckisotherme bei 0° (Fig. 2)

<i>p</i>	cm ³ CH ₃ Cl	<i>c</i>	$\alpha \cdot \beta = 0,00698$ $\beta = 0,0349$ $\alpha = 0,200$
			<i>c</i> ₁
20,7	13,72	0,085	0,084
54,0	21,04	0,130	0,131
312,0	29,99	0,185	0,183
384,5	30,70	0,189	0,186
503,3	31,41	0,194	0,189
997,5	32,52	0,200	0,194

c) Cäsiumbenzolsulfonat

Es ist nicht zu entscheiden, ob das Salz Cs[C₆H₅SO₃] aus der Lösung überhaupt ohne Wasser kristallisiert, oder ob es beim Trocknen an der Luft stark verwittert. Sein Wassergehalt beträgt nach zweitägigem Aufbewahren 0,05 Mol H₂O, doch ist nach mehreren Versuchen ein ursprünglicher Gehalt von 1/2 Mol H₂O wahrscheinlich.

Für die Messungen wurden 1,7219 g Cs[C₆H₅SO₃] angewandt.

1. Kohlendioxyd

Tabelle 3

Sorptionsdruckisotherme bei 0° (Fig. 3)

<i>p</i>	cm ³ CO ₂	<i>c</i>	$\alpha \cdot \beta = 0,0000192$ $\beta = 0,0000768$ $\alpha = 0,250$
			<i>c</i> ₁
559,3	1,34	0,010	0,010
755,7	1,82	0,014	0,014
1207,7	2,77	0,021	0,021

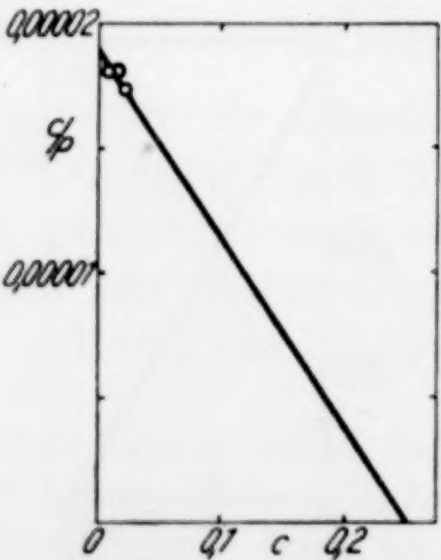


Fig. 3. 0°-Isotherme des Kohlendioxyds mit Cäsiumbenzolsulfonat im *c/p*: *c*-Diagramm

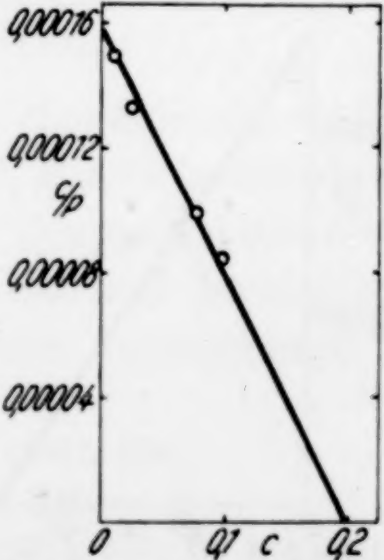


Fig. 4. 0°-Isotherme des Methylchlorids mit Cäsiumbenzolsulfonat im *c/p*: *c*-Diagramm

2. Methylechlorid

Tabelle 4

Sorptionisdruckisotherme bei 0° (Fig. 4)

p	$\text{cm}^3 \text{ CH}_3\text{Cl}$	c	$\alpha \cdot \beta = 0,000158$
			$\beta = 0,00081$
			$\alpha = 0,200$
			c_1
51,0	0,99	0,007	0,008
177,5	3,13	0,024	0,025
770,3	9,93	0,076	0,077
1160,4	12,72	0,098	0,098

III.

Bei den beschriebenen Versuchen mit Kohlendioxyd und Methylechlorid ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Sorptionswerten c_1 und c gut, zum Teil sogar ausgezeichnet. Die Isothermengleichung gilt also für alle sorbierenden Alkalisalze der Benzolsulfosäure.

Faßt man die Ergebnisse zusammen und vergleicht sie mit den früher erhaltenen, so stellt man fest, daß die Sättigungswerte α für alle sorbierenden Salze (Kalium-, Rubidium- und Cäsiumbenzolsulfonat) bei der Verwendung von Kohlendioxyd $\frac{1}{4}$ und von Methylechlorid $\frac{1}{5}$ betragen.

Es erscheint gerechtfertigt, aus den Versuchen mit zwei derart verschiedenen Gasen den Schluß zu ziehen, daß diese drei Salze vollkommen gleichartig aufgebaut sind und sich aus diesem Grunde bei der Sorption gleichartig verhalten. Ihr Sorptionsraum beträgt pro Mol Salz etwa $6,8 \text{ cm}^3$ für die verfestigten Gase vom Nullpunktsvolumen.

Lithium-, Natrium- und Ammoniumbenzolsulfonat haben offensichtlich einen von der Struktur der K-, Rb- und Cs-Salze abweichenden Feinbau ihrer Kristalle. Ihr Kristallwassergehalt beträgt in keinem Falle $\frac{1}{2}$ Mol H_2O , wie es bei den sorbierenden Salzen wohl durchweg festzustellen ist. Sie sind daher nicht imstande, Gase über eine rein oberflächliche Adsorption hinaus zu binden.

Nach den jetzigen und den früheren Versuchen binden alle sorbierenden benzolsulfosauren Salze Gase und Dämpfe beim Sättigungszustande in einfachen ganzzahligen Verhältnissen. Dadurch wird die Bildung stöchiometrischer Molekülverbindungen vorgetäuscht.

Vielleicht läßt sich diese Sorption nach scheinbar stöchiometrischen Verhältnissen folgendermaßen erklären: In den Kristallen liegen Sorptionsräume von der Größenordnung einiger einfacher Moleküle

vor, die alle die gleiche Größe besitzen. In diesen Hohlräumen findet nur eine bestimmte kleine Zahl von Molekülen Platz, so daß damit die scheinbare Erreichung stöchiometrischer Verhältnisse plausibel erscheint. Es würde aber auch die fast durchweg überraschend gute, sich über große Druckbereiche erstreckende Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Sorptionswerten ihre Erklärung finden, ferner die Erscheinung, daß selbst in der Nähe des Sorptivsiedepunktes keine Kapillarkondensation oder andre Unregelmäßigkeiten zu beobachten sind: Aus räumlichen Gründen besteht keine Möglichkeit, daß sich Abweichungen herausbilden und daß sich über den durch die Hohlraumoberfläche sorbierten Gasmolekülen noch eine weitere Molekülschicht ansiedelt.

B. Kaliumbenzolsulfonat und Argon

Früher war die Sorption aller möglichen Gase durch $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]$ untersucht worden. Es war nunmehr festzustellen, ob auch Edelgase gebunden werden. Als Versuchsgas wurde Argon gewählt. Zur Anwendung gelangten 1,8031 g $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]$.

Bei 0° konnte keine Sorption des Argons wahrgenommen werden. Die Anwendung fester Kohlensäure lieferte Sorptionswerte (Tabelle 5), die noch so gering waren, daß eine Auswertung der Versuche hinsichtlich der maximalen Sorption nicht möglich war.

Tabelle 5
Sorptionsdruckisotherme des Argons bei $-78,5^\circ$

p	$\text{cm}^3 \text{ Ar}$	c	c/p
23,9	0,06	0,0003	0,000012
57,6	0,14	0,0007	0,000012
351,0	0,84	0,0041	0,000012
649,0	1,61	0,0078	0,000012
813,0	2,00	0,0097	0,000012

Um eine stärkere Gasbindung zu erzielen, wurde nunmehr mit flüssigem Sauerstoff gekühlt (Tabelle 6). Auch jetzt sind die sorbierten Mengen noch nicht so groß, daß α mit Sicherheit ermittelt werden kann. Es läßt sich aber schätzen, daß bei der Sättigung 0,2—0,3 Mol Ar gebunden werden. Auf jeden Fall haben die Versuche ergeben, daß Argon ebenso wie andere Gase und Dämpfe gebunden wird.

Schließlich wurde noch versucht, Quecksilberdampf von Kaliumbenzolsulfonat sorbieren zu lassen. Dazu wurde das Salz mit Quecksilber, aber von diesem getrennt, in ein hochevakuiertes Glasgefäß

eingeschmolzen. Nach zweitägigem Erhitzen auf 200° war keine Einwanderung des Metalls in die Kristalle hinein wahrzunehmen.

Tabelle 6

Sorptionsdruckisotherme des Argons bei -183°

p	$\text{cm}^3 \text{ Ar}$	c	c/p
376,4	2,81	0,014	0,000036
765,4	5,58	0,027	0,000035
844,0	5,98	0,029	0,000034

C. Sorption von CO_2 durch Kaliumbenzolsulfonat bei niedrigen Drucken

ALLMAND und Mitarbeiter¹⁾, BENTON²⁾ und BURRAGE³⁾ haben bei der genauen Durchmessung einiger Isothermen bei der Verwendung z. B. von Kohle, von Silicagel und von Metallen gefunden, daß die Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenzen nicht auf einer wirklich gleichmäßig gekrümmten Kurve liegen, sondern daß die Isothermen vielmehr eine treppenförmige Form besitzen.

Anders als die meisten oberflächenaktiven Stoffe läßt sich nun Kaliumbenzolsulfonat in größter chemischer Reinheit gewinnen. Es schien daher lohnend, derartige Messungen mit vielen Meßpunkten innerhalb eines kleinen Druckbereiches an diesem Salz vorzunehmen.

Die Versuche wurden bei 0° mit Kohlendioxyd in einer zusammengeschmolzenen Apparatur vorgenommen; die Drucke wurden mit einem MAC LEOD-Manometer (Meßkugel 200 cm^3) bestimmt. Das Versuchsergebnis war enttäuschend. Man erhielt zwar keine gleichmäßig gekrümmte Kurve; die Stufen waren aber auch nicht regelmäßig. Eine begründete Deutung des Befundes kann nicht gegeben werden. Die Versuche bedürfen der Wiederholung.

Zusammenfassung

Rubidium- und Cäsiumbenzolsulfonat sorbieren wie das früher genau untersuchte Kaliumsalz Gase und Dämpfe reversibel in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Bei vollständiger Absättigung des Sorbens besteht zwischen dem Sorptiv und dem Salz ein einfaches ganzzahliges Molarverhältnis.

¹⁾ A. J. ALLMAND, L. J. BURRAGE u. R. CHAPLIN, Trans. Faraday Soc. **28** (1932), 218.

²⁾ A. F. BENTON, Trans. Faraday Soc. **28** (1932), 202.

³⁾ L. J. BURRAGE, Journ. of physical. Chem. **37** (1933), 505, 735.

Bei vollständiger Absättigung der verschiedenen Sorbentien durch das gleiche Sorptiv besteht zwischen diesem Sorptiv und den Salzen beim Vergleich der molaren Mengen das gleiche einfache ganzzahlige Verhältnis.

Es können von den drei Salzen pro Mol maximal ungefähr $6,8 \text{ cm}^3$ von den verfestigten Gasen vom Nullpunktsvolumen sorbiert werden.

Der Feinbau der Kristalle der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze muß weitgehend übereinstimmen.

Lithium-, Natrium- und Ammoniumbenzolsulfonat haben offenbar eine abweichende Feinstruktur der Kristalle. Sie sind nicht imstande, Gase zu sorbieren.

Kaliumbenzolsulfonat sorbiert das Edelgas Argon wie die andern Gase und Dämpfe.

Kaliumbenzolsulfonat sorbiert CO_2 bei genauer Durchmessung der 0° -Isotherme in einem sehr kleinen Druckgebiet in der Weise, daß die Meßpunkte nicht auf einer gleichmäßig gekrümmten Kurve liegen, aber auch keine regelmäßigen Stufen ergeben.

Für die Gewährung von Mitteln sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ergebenster Dank ausgesprochen.

Berlin, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1934.

Drei Erscheinungsformen einer neuen katalytischen Reaktion

VON WILHELM HILLER

Bei der Ausarbeitung eines medizinisch-therapeutischen Verfahrens sind wir auf eine photochemische Erscheinung gestoßen, die nicht nur für den Chemiker zum Studium der Katalyse interessant sein dürfte, sondern darüber hinaus sowohl für die praktische Medizin (Jodtherapie) wie für die Photochemie zur Aufklärung der photographischen Umkehrerscheinungen (Solarisation, BECQUEREL-, HERSCHEL-Effekt) Bedeutung besitzt, und über die wir hier unter Beschränkung auf das Qualitativ-Wesentliche berichten wollen.

Wir arbeiteten mit dem in Wasser gut löslichen Komplexsalz von der Formel $\text{Na}_4\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, das man erhält, wenn man Silbernitrat in überschüssigem Fixiernatron löst, und das kristallisiert und von Nitrationen befreit als „Transargan“ im Apothekenhandel käuflich ist. Versetze ich dieses Natriumsilberthiosulfat (5 cm^3 einer 0,5%igen Lösung) mit Jodkali (1 cm^3 einer 0,26%igen), erzeuge ich also Jodsilber, das kolloid gelöst bleibt, und setze es dispersem Sonnenlicht aus, so wird das Ganze innerhalb weniger Minuten (2—5) dunkel, zuletzt braunschwarz, und zwar nicht durch Bildung von Silber, wie man erwartet, sondern von Schwefelsilber. Dieselbe Erscheinung erreiche ich, wenn ich das Natriumsilberthiosulfat in 10%ige erstarrte Gelatine hineindiffundieren lasse und hierauf mit Jodkalilösung überschichte.

Im Dunkeln dagegen bleibt die Verfärbung aus, da erhält sich die ursprüngliche vom Jodsilber bedingte Farbe.

Das reine, nicht mit Jodkali versetzte Natriumsilberthiosulfat verfärbt sich jedoch erst nach etwa 30 Stunden (an der freien Luft).

Es unterlag von vornherein keinem Zweifel, daß diesem Vorgang ein Oxydationsprozeß zugrunde liegt, der ohne Jodkali, an der freien Luft, innerhalb 30 Stunden, also relativ langsam, bei Jodkalizusatz dagegen, also Jodsilberbildung, sehr schnell vor sich geht. (Eine Beschleunigung um etwa das 200fache.)

Daß es sich um einen Oxydationsprozeß handelt, geht daraus hervor, daß Natriumsilberthiosulfatlösung, mit 10%igem Hydro-

peroxyd versetzt und erhitzt, sofort die gleiche Schwefelsilberbildung zeigt, während der Zusatz von reduzierender Substanz, etwa Natriumsulfit, unwirksam ist.

Durch die Oxydation der S_2O_3 -Ionen zu Poly-(Tetra)thionat-Ionen werden aus der Lösung die das Silberthiosulfat in Lösung haltenden S_2O_3 -Ionen quasi herausgenommen, es bildet sich unlösliches Silberthiosulfat, und dieses zerfällt sofort in buntem Farbenwechsel in Schwefelsilber und Schwefelsäure.

Handelt es sich um eine Oxydation, dann war a priori zu erwarten, daß der Zusatz von Benzidin (Diphenyldiamin) eine Blaufärbung im Gefolge haben würde. Denn Benzidin oxydiert wird blau. In der Tat, innerhalb 30 Sekunden färbt sich bei Benzidinzusatz (in wäßriger Lösung) die mit Jodkali (5 cm^3 einer 0,26%igen) versetzte Natriumsilberthiosulfatlösung (3 cm^3) wunderbar blau¹⁾. Auffällig dabei ist, daß gleich nach der Blaufärbung das Jodsilber wie das Benzidin dickflockig ausfallen. Im Dunkeln bleibt die Reaktion wieder aus.

Die gleiche Benzidinreaktion ist mit anderen Silbersalzen zu erreichen: mit Kaliumsilbercyanid, dessen alkalische Reaktion jedoch neutralisiert sein muß, sowie mit Silbernitrat, wobei das Silbernitrat gegen das KJ nicht im Überschuß sein darf, da sonst Reduktion und Dunkelfärbung eintritt.

Die Geschwindigkeit der Benzidinblaufärbung ist bei dem aus Natriumsilberthiosulfat und Kaliumsilbercyanid gewonnenem Jodsilber größer als bei dem aus Silbernitrat gewonnenen; aus dem einfachen Grunde, weil das Silberjodid aus den Komplexsalzen stets feindisperser ist, demnach eine größere Oberfläche besitzt.

Daß also in beiden Fällen, bei der Schwefelsilberbildung und der Benzidinblaufärbung, eine Oxydation statthat, das steht fest. Aber welches ist der Mechanismus dieser Oxydation?

Wir dachten zuerst: bei der Belichtung des Jodsilbers entsteht in Spuren kolloides Silber und elementares Jod, und dieses dem Jodsilber entstammende freie Jod sei für die Oxydation verantwortlich zu machen, daneben, in zweiter Linie, das kolloide Silber durch Katalyse.

¹⁾ Die Blaufärbung des Benzidin spielt seit Jahrzehnten in der medizinischen Diagnostik zum Nachweis okkulten Blutes eine Rolle. Während aber hierzu die Gegenwart eines Peroxyds und eines Ferments (der Katalase) unbedingt notwendig ist, stehen wir hier vor dem interessanten Befund einer positiven Benzidinreaktion ohne Peroxyd, ohne organisches Ferment, ohne chemisches Oxydationsmittel, ja im Gegenteil in Anwesenheit reduzierender Substanz.

Aber noch eine andere Möglichkeit mußten wir in Erwägung ziehen; wir fragten uns, ob nicht das vorliegt, was man (optische) Sensibilisierung nennt: Das Natriumsilberthiosulfat wie das Benzidin werden durch Adsorption an das Jodsilber (für Benzidin konnten wir eine starke Adsorption an das Jodsilber nachweisen) für einen Strahlenbereich empfänglich, für den sie es vorher nicht waren. (Benzidin in wäßriger Lösung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird nicht blau.)

Eine dritte Möglichkeit, die Bildung eines hochlichtempfindlichen Benzidin-Silbersalzes schien uns von vornherein unwahrscheinlich, denn dann müßte Benzidin in reiner Natriumsilberthiosulfatlösung ja auch ein solches lichtempfindliches Salz ergeben. Das ist aber nicht der Fall. Davon abgesehen, auf solche Weise wäre die Schwefelsilberbildung der ersten Reaktion nicht zu erklären und beide Vorgänge schienen uns doch wesensgleich.

Die entscheidende Antwort erteilte uns eine dritte Reaktion, die sich bei dem Versuch ergab, zu ermitteln, ob die Dunkelfärbung durch Schwefelsilber und die Blaufärbung des Benzidin auf abgespaltenes Jod zurückzuführen sei.

Mischt man AgNO_3 und KJ (n/10) in äquimolekularen Mengen und fügt man lösliche Stärke hinzu, so bleibt, wie lange man auch die Lösung dem Lichte aussetzt, die Jodstärkereaktion negativ, d. h. von einer Abspaltung elementaren Jodes ist nichts zu sehen.

Die Jodstärkereaktion wird jedoch positiv, d. h. es tritt elementares Jod sichtbar auf, wenn wir AgNO_3 und KJ im Verhältnis 1 : 2 oder noch besser 1 : 3 oder 1 : 4 mischen, d. h. wenn wir von KJ mehr als die äquimolekulare Menge hinzufügen oder, emulsions-technisch gesprochen, wenn wir einen Halogenkörper erzeugen.

Die Blaufärbung tritt bereits nach einer halben Stunde auf (unter dispersem Tageslicht), und zwar, was bemerkenswert ist, zuerst und vorzugsweise an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft.

Bei Kontrollproben mit Stärke + KJ (ohne AgJ) konnten wir erst nach etwa $3 \times 24 =$ etwa 70 Stunden eine leichte Spur von Blaufärbung feststellen.

Das von uns benutzte Reaktionsgemisch hatte meist folgende Zusammensetzung:

4 cm³ lösliche Stärke, 4 cm³ n/10-KJ-Lösung, 1 cm³ n/10- AgNO_3 -Lösung.

Sehr viel kommt, um das Jod in einem frühen Stadium nachzuweisen, darauf an, daß die Stärke rite präpariert und in einer

möglichst hohen Konzentration angewandt wird. Je größer diese ist, desto schneller wird das Auftreten des Jods sichtbar.

Selbstverständlich ist streng auf den Ausschluß von Säuren zu achten.

Aus der Gegenüberstellung der positiven (Halogenkörper) und negativen (Äquivalentkörper) Reaktion geht unzweideutig hervor, daß das unter dem Einfluß des Lichtes abgespaltene Jod niemals aus dem Jodsilber, sondern nur aus dem an das Jodsilber adsorbierten KJ stammen kann.

Beim Erhitzen zeigt sich das charakteristische Verhalten der Jodstärke, die Blaufärbung verschwindet und macht der ursprünglichen, reinen Jodsilberfärbung Platz. Nach dem Erkalten kehrt die blaue Farbe sofort wieder. Von metallischem kolloidem Silber ist also nichts zu sehen; der nicht sehr fundierte Einwand, es könnte sich um optische Sensibilisierung durch adsorbierte Ionen und Spaltung des Jodsilbers handeln, ist allein schon damit hinfällig.

Durch die Arbeiten von LOTTERMOSER, der sein ganzes Leben hindurch dem Halogensilber in seiner Beziehung zum AgNO_3 einerseits und dem Alkalihalogenid andererseits nachgegangen ist, wissen wir, daß AgJ Jodionen stark adsorbiert, sie auch bei gründlichster Reinigung niemals vollständig abgibt und ihnen erst die negative Ladung und damit die kolloide Zustandsform verdankt.

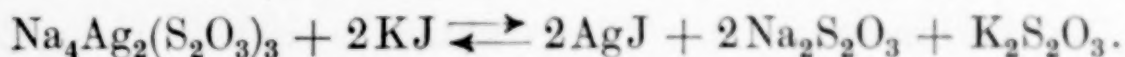
Die dritte Reaktion zeigt uns also, daß Jodsilber die Oxydation des Jodions (in KJ) in ungeheurem Ausmaß beschleunigt (beiläufig, beim Jodstärkenachweis, um das 150fache).

Bedenken wir, daß Jodsilber auch für Jod ein ausgesprochenes Adsorptionsvermögen besitzt, worauf BAEDEKER hinwies und was von anderer Seite bestätigt wurde, dann müssen wir die wirkliche Oxydationsbeschleunigung noch höher ansetzen.

Nun wissen wir, daß das Wesen aller drei Reaktionen dasselbe ist, daß dem Oxydationsmechanismus der ersten und zweiten die dritte Reaktion zugrunde liegt; nur die Indikatoren, welche die stattgehabte Oxydation des Jodion anzeigen, sind verschieden, im ersten Fall ist es das Thiosulfat, im zweiten das Benzidin und im dritten die Stärke, in allen drei Fällen handelt es sich nur um verschiedene Ausdrucksformen ein und desselben Vorgangs, nämlich oxydativer Katalyse.

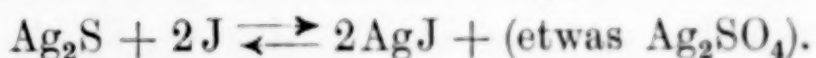
Betrachten wir daraufhin den Mechanismus der beiden ersten Reaktionen:

Das Silber des Natriumsilberthiosulfates kann niemals quantitativ als Jodsilber gefällt werden; da Natriumthiosulfat Jodsilber löst, haben wir es mit einer reversiblen Reaktion zu tun, die nach beiden Richtungen verläuft, also auch von rechts nach links:



In welchem Verhältnis wir auch KJ hinzufügen, stets werden Jodionen auftreten und adsorbiert werden. Die Bedingung der dritten Reaktion, das Vorliegen eines Halogenkörpers, ist also immer erfüllt, infolgedessen kommt der Prozeß der dritten Reaktion in Gang, das Jodion wird auch hier katalytisch oxydiert, es entsteht elementares Jod, das in unmittelbarster Nachbarschaft als 2. Adsorbat das Thiosulfat [in adsorbierten komplexen $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ -Ion] antrifft, dieses zu Tetrathionat oxydiert, wobei es selbst zu Jodion reduziert wird. Dieser Oxydationsreduktionsprozeß mit dem Ergebnis einer fortlaufenden Regenerierung des Jodions wiederholt sich nun beständig solange, bis alles Thiosulfat aufgebraucht ist¹⁾.

Sehr schön läßt sich dieser Vorgang demonstrieren, wenn wir die erste und zweite Reaktion kombinieren; dazu brauchen wir nur die dritte Reaktion mit Natriumsilberthiosulfat statt Silbernitrat anzustellen. Zunächst verläuft dann der Prozeß rein unter dem Bild der ersten Reaktion, das Reaktionsgemisch wird braun, in der zweiten Phase erscheint dann das Bild der dritten Reaktion als Blaufärbung, das Schwefelsilber ist verschwunden entsprechend der Gleichung:



Daß der nachträgliche Zusatz von Natriumthiosulfat (in Mengen, die nicht alles AgJ lösen) die erste Reaktion nicht aufhebt, ist aus dem Gesagten verständlich, daß er aber die Geschwindigkeit der Reaktion kaum verändert, weist auf ein Adsorptionsphänomen hin.

Über die große Bedeutung, die in allen heterogenen Katalysen der vorhergehenden Adsorption an dem Katalysator zukommt, brauchen wir kein Wort verlieren. Das ist eine Fundamentaltatsache, die in unseren drei Reaktionen nur neu bestätigt wird.

Die zuletzt erwähnte Beobachtung über den Einfluß zugesetzten Natriumthiosulfates findet ihre Erklärung und steht ganz in Einklang mit der sogenannten PANETH'schen Regel, wonach diejenigen Ionen an einem Ionengitter am besten adsorbiert werden, „die mit dem

¹⁾ Die teilweise Analogie zur (homogenen) Jodionenkatalyse der Peroxydthiosulfatreaktion ist evident. Was hier das Peroxyd ist, ist in unserer Reaktion das System Grenzfläche/Licht.

entgegengesetzten Bestandteil des Gitters eine in dem betreffenden Lösungsmittel schwer lösliche oder schwer dissoziierende Verbindung bilden“¹⁾, sowie mit der empirischen Erkenntnis, daß Komplexionen $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ häufig leichter adsorbiert werden als einfache Ionen²⁾.

„Die Verhinderung der Rückreaktion zwischen Halogen und Silber wird im allgemeinen um so leichter erreicht werden, je näher der Halogenakzeptor an die durch Licht affizierte Gitteroberfläche herankommen kann, also im Falle einer direkten Adsorption optimal sein“³⁾.

Was hier FAJANS und STEINER in bezug auf die Förderung der chemischen Sensibilisierung durch Akzeptorenadsorption sagen, müssen wir sinngemäß auf unsere Reaktionen übertragen. Für den Natriumthiosulfateinfluß läßt sich dann sagen: Natriumthiosulfat vermag den oxydativen Zerfall des $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ deswegen und um so weniger zu verhindern, weil und je näher das $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ an die durch Licht affizierte Gitteroberfläche des Jodsilberkristalls herankommt.

Ferner: $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ und Benzidin werden (u. a.) deswegen so schnell oxydiert, weil sie vermöge ihrer guten Adsorption in die unmittelbare Nachbarschaft des ebenfalls (optimal!) adsorbierten oxydierten und sekundär oxydierenden Jodions gelangen.

Die größere Geschwindigkeit, mit der die erste und zweite Reaktion die Jodentstehung anzeigen, hängt mit der verschiedenen Adsorption ihrer Indikatoren zusammen. Die Haftfähigkeit der Stärke ist zweifellos geringer als die des $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ -Ions und des Benzidins.

Eine andere Beobachtung, an der Benzidinreaktion, bereitet nunmehr dem Verständnis keine Schwierigkeiten mehr und ist eine Bestätigung des über den Oxydationsmechanismus Gesagten.

Schon in den ersten Wochen unserer Versuche fiel uns auf, daß Natriumsilberthiosulfat + KJ belichtet und hierauf ins Dunkle gebracht und mit Benzidin versetzt, niemals eine Blaufärbung zeigt, wohl jedoch dieselbe Versuchsanordnung mit Silbernitrat. Der Grund liegt klar zutage.

In Zusammenhang damit und als bemerkenswert wollen wir erwähnen, daß in der dritten Reaktion $\text{AgNO}_3 + \text{KJ}$ zunächst ohne Stärke (2 Stunden) belichtet und dann erst mit Stärke versetzt

¹⁾ FAJANS u. STEINER, Z. phys. Chem. **126** (1927), 307.

²⁾ ZSIGMONDY, Kolloidchemie **2** (1927), 158, 5. Aufl.

³⁾ FAJANS u. STEINER, Z. phys. Chem. **125**, 307.

zwar auch freies Jod anzeigt, aber in geringerem Maße wie bei sofortigem Zusatz, und daß nach 24stündiger Belichtung ohne Stärke eine Zunahme der Jodmenge über die nach 2 Stunden vorhandene nicht eingetreten zu sein schien. Wir vermuten hier eine Akzeptorwirkung der Stärke.

Wir haben wiederholt gesagt, daß die den drei Reaktionen zugrundeliegende Oxydation eine photochemische sei, d. h. bei unseren Versuchen in vitro nur unter dem Einfluß strahlender Energie vor sich ging.

Für die dritte Reaktion, die ja die Grundreaktion darstellt, sind wir in der glücklichen Lage, zu zeigen, daß sie auch in vivo, im lebenden Organismus, also unter Ausschluß sichtbarer strahlender Energie verläuft. Über die therapeutische Seite dieses interessanten Phänomens werden wir in einer medizinischen Fachschrift berichten. Hier wollen wir es nur erwähnen, weil es uns experimentell bestätigt, was eine einfache Überlegung sagen mußte, daß wir es nämlich mit einer kombinierten Reaktion zu tun haben, einer primären Lichtreaktion und einer sekundären vom Licht zwar geförderten, aber prinzipiell davon unabhängigen katalytischen Reaktion. Der Primärprozeß ist der innere lichtelektrische Effekt, der erst den Katalysator erzeugt, und zwar, was nicht unwesentlich ist, auf einer idealen Trägersubstanz von mikroheterogener Beschaffenheit.

Die Tatsache, daß bei unseren Beobachtungen mit dem Aufhören der Lichtwirkung der Katalysator (mit welchem Ausdruck wir uns auf gar nichts Bestimmtes festlegen wollen, wir könnten gerade so gut sagen, der „angeregte Zustand“ des Jodsilbers) stets verschwand, auch in der ersten Reaktion, erscheint uns für das Verständnis des Verhaltens der vom Licht erzeugten Reaktions(Spalt?)produkte zum mindesten in bezug auf das Jodsilber aufschlußreich.

Wir vermögen das Wesen unserer Reaktion und ihre Stellung im System der Katalyse nicht besser zu charakterisieren als durch die umgrenzenden Ausführungen SAUTER's¹⁾, der sagt:

„Es sei daran erinnert, daß Reaktionsbeschleunigung, wie sie durch Temperaturerhöhung eines chemischen Systems bewirkt wird, wie sie durch photochemische Prozesse hervorgerufen wird — nicht mehr einfach als Katalyse zu betrachten ist. Letztere Wirkungen können alle vorhanden sein; der Katalysator muß immer stoffliche Beschaffenheit haben.

¹⁾ SAUTER, Heterogene Katalyse 1930, S. 1.

Man wird daher eine photochemische Reaktion nur dann zweckmäßig als Katalyse bezeichnen, wenn die bei der Reaktion freierwerdende Energie größer als die Energie der adsorbierten Lichtquanten ist, wenn also mit anderen Worten durch die Lichtquanten angeregte Moleküle oder Ionen entstehen, die nun erst imstande sind, katalytisch, d. h. reaktionsbeschleunigend zu wirken“.

Über die dritte Reaktion als Grundlage und Schlüssel zu dem fast 100 Jahre alten Problem der photographischen Umkehrerscheinungen im allgemeinen und der Solarisation im besonderen werden wir uns an anderer Stelle äußern. Aus adsorbiertem KJ bzw. Alkalihalogenid katalytisch freigesetztes zusätzliches Jod bzw. Halogen sowie OH-Ion sind die Lösung des Rätsels.

Heidelberg, *Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität,*
22. Juni 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1934.